Zur Kristallstruktur von USe_2, UTe_2, ThOTe und Er_2Se_3 – ein Beitrag zur Kristallchemie der Seltenerd- und Actinidenchalkogenide

von

Wilma M. Dausch

aus Plattling

Disbui. Erlangen

1987

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Zur Kristallstruktur von USe_2, UTe_2, ThOTe und Er_2Se_3 – ein Beitrag zur Kristallchemie der Seltenerd- und Actinidenchalkogenide

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Wilma M. Dausch
aus Plattling

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaftlichen Fakultäten der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung:	30. Oktober 1987
Vorsitzender der Promotionskommission:	Prof. Dr. G. Nollau
Erstberichterstatter:	Prof. Dr. H. P. Beck
Zweitberichterstatter:	Prof. Dr. D. Breitinger

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1984 bis August 1987 am Institut für Anorganische Chemie I der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg unter Leitung von Herrn Prof. Dr. H. P. Beck durchgeführt.

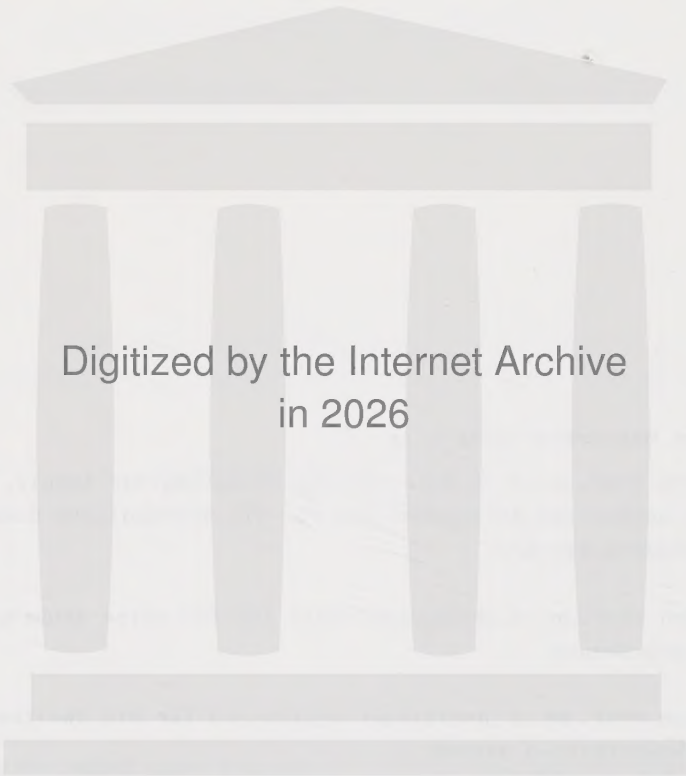
Mein besonderer Dank gilt

Herrn Prof. Dr. H. P. Beck für die Förderung der Arbeit, für die wertvollen Anregungen und für die unermüdliche Diskussionsbereitschaft.

Herrn Prof. Dr. K. Brodersen danke ich für seine großzügige Unterstützung.

Herrn Prof. Dr. D. Breitinger möchte ich für die Zweitberichterstattung danken.

Bei allen Mitarbeitern des Arbeitskreises und bei den Angestellten des Instituts bedanke ich mich herzlich für ihre Hilfsbereitschaft und die gute Zusammenarbeit.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41538124_0001

Per aspera ad astra.

Inhaltsverzeichnis

		Seite
1.	Einleitung	1
2.	Zu den Strukturen der Dichalkogenide von Lanthaniden und Actiniden	5
2.1.	Probleme der röntgenographischen Charakterisierung	5
2.2.	Literaturüberblick über Röntgenstrukturanalysen mit Kristalldaten und Strukturtypen	7
2.2.1.	Der anti-Fe_2As-Typ und Überstrukturvarianten	9
2.2.2.	Die Struktur von YbS_2	27
2.2.3.	Die Struktur von ThS_2	30
2.3.	Allgemeine Übersicht über die Strukturtypen der Lanthaniden- und Actinidendichalkogenide	35
3.	Verzwillingte Kristalle und die Röntgenstrukturanalyse	37
4.	Präparationsmethoden und Ergebnisse	41
4.1.	Allgemeines	42
4.2.	Die Darstellung von α-USe_2, β-USe_2, $HoSe_2$ und Er_2Se_3	42
4.3.	Die Darstellung der Telluride UTe_2, UTe_3 und ThOTe	46
5.	Röntgenographische Charakterisierung der Produkte	49

		Seite
5.1.	Die Strukturbestimmung von α-USe_2	50
5.1.1.	Bestimmung der Raumgruppe und Erstellen des ersten Datensatzes	52
5.1.2.	Die Verfeinerung des Strukturmodells in der Raumgruppe P 4/ncc	53
5.1.3.	Diskussion der Ergebnisse der Strukturverfeinerung in der Raumgruppe P 4/ncc	58
5.1.4.	Bestimmung der Raumgruppe des getemperten Kristalls und Erstellen des zweiten Datensatzes	62
5.1.5.	Die Verfeinerung der Struktur mit der Raumgruppe P 4/n	63
5.1.6.	Beschreibung der Struktur und Diskussion der Ergebnisse	69
5.2.	Die Strukturbestimmung von UTe_2	79
5.2.1.	Bestimmung der Raumgruppe und Erstellen des Datensatzes	79
5.2.2.	Die Verfeinerung der Struktur mit der Raumgruppe I mmm	81
5.2.3.	Beschreibung der Struktur und Diskussion der Ergebnisse	85
5.3.	Die Strukturbestimmung von ThOTe	95
5.3.1.	Bestimmung der Raumgruppe und Erstellen des Datensatzes	95
5.3.2.	Die Verfeinerung der Struktur mit der Raumgruppe P 4/nmm	98
5.3.3.	Beschreibung der Struktur und Diskussion der Ergebnisse	99

		Seite
5.4.	Zur Struktur von Er_2Se_3	102
5.4.1.	Die Struktur von Sc_2S_3	105
5.4.2.	Untersuchungen an Pulvern	108
5.4.3.	Kristallaufnahmen und das Zwillingsgesetz	109
5.4.4.	Zur Verfeinerung der Struktur von Er_2Se_3	113
5.5.	Zur Struktur von $HoSe_2$	115
5.5.1.	Untersuchungen an Pulvern	116
5.5.2.	Röntgenaufnahmen von einem $HoSe_2$-Kristall	116
5.6.	Zur Struktur von ß-USe_2	120
5.7.	Zur Struktur von UTe_3	121
6.	Zusammenfassung	124
Anhang		
7.	d-Wert - Tabellen	127
8.	Strukturdaten und Liniendiagramme zu den Dichalkogeniden der Lanthaniden und Actiniden	133
8.1.	Die Dichalkogenide der Lanthaniden	133
8.1.1.	Die Disulfide der Lanthaniden	134
8.1.1.1.	Die Disulfide der "Lanthan-Gruppe"	134
8.1.1.2.	Die Disulfide der "Samarium-Gruppe"	158
8.1.1.3.	Die Disulfide der "Thulium-Gruppe"	172

		Seite
8.1.2.	Die Diselenide der Lanthaniden	175
8.1.2.1.	Die Diselenide der "Lanthan-Gruppe"	185
8.1.2.2.	Die Diselenide der "Samarium-Gruppe"	195
8.1.2.3.	Die Diselenide der "Terbium-Gruppe"	205
8.1.3.	Die Ditelluride der Lanthaniden	214
8.1.3.1.	Die Ditelluride der "Lanthan-Gruppe"	223
8.1.3.2.	Die Ditelluride der "Holmium-Gruppe"	229
8.2.	Die Dichalkogenide der Actiniden	232
8.2.1.	Die Disulfide der Actiniden	239
8.2.1.1.	Die Disulfide der "Thorium-Gruppe"	239
8.2.1.2.	Die Disulfide der "Plutonium-Gruppe"	243
8.2.2.	Die Diselenide der Actiniden	250
8.2.2.1.	Die Diselenide der "Thorium-Gruppe"	256
8.2.2.2.	Die Diselenide der "Plutonium-Gruppe"	261
8.2.3.	Die Ditelluride der Actiniden	268
8.2.3.1.	Die Ditelluride der "Thorium-Gruppe"	268
8.2.3.2.	Die Ditelluride der "Neptunium-Gruppe"	272

9.	Literaturverzeichnis	278

1. Einleitung

Über die Dichalkogenide der Lanthaniden und Actiniden gibt es eine Fülle von Informationen, was die Strukturen und die Zusammensetzung betrifft. Allerdings sind sie nicht immer widerspruchsfrei und vollständig.
Aufgrund ähnlicher Ionenradien und Elektronenkonfigurationen - in den Actiniden werden die 5f-Orbitale, in den Lanthaniden die 4f-Orbitale besetzt - sollte man nicht nur ähnliches chemisches Verhalten, sondern auch Analogien in der Kristallchemie erwarten. Während die meisten Seltenerdmetalle und die Elemente von Neptunium bis Curium bei den Dichalkogeniden Schichtstrukturen des anti-Fe_2As-Typs aufbauen, kristallisieren Uran- und Thoriumdisulfide bzw. -diselenide z.B. im $PbCl_2$-Typ (1,2,3,4) und in anderen Strukturen.

Auf den ersten Blick könnten zwar die Oxidationsstufen aller Metallkationen +4 betragen, wie es den zwei X^{2-}-Ionen (X = S, Se, Te) entspricht, doch die Lanthaniden bevorzugen die für sie sehr stabile Oxidationsstufe +3. Da die Anionen bestimmter Schichten - wie die kurzen Atomabstände zeigen (5,6,7,8) - untereinander kovalente Bindungen eingehen, liegen neben den X^{2-}-Ionen auch Polyanionen des Typs $(X_2)^{2-}$ in der Struktur vor, und die Ladungsneutralität bleibt gewahrt.
Die über die Dichalkogenide von Uran und Thorium vorhandenen Strukturdaten sind sehr bruchstückhaft. Die $PbCl_2$-Struktur der Diselenide und Disulfide (1,2,3,4), in der keine ungewöhnlichen Anion - Anion - Abstände auftreten, zeigt, daß für die Kationen von Uran und Thorium die Oxidationsstufe +4 sehr günstig ist. Inwieweit dies auch für die Ditelluride gilt, kann nicht endgültig beantwortet werden, da eine Verbindung $ThTe_2$ bisher noch nicht charak-

terisiert wurde. In UTe_2 aber treten Tellurketten auf, die, wie die kurzen Atomabstände zeigen, eher kovalente als ionogene Bindungen aufweisen (9). Da für Uran Oxidationsstufen von +3 bis +6 diskutiert werden, kann das Metall bei den Dichalkogeniden offensichtlich die Rolle eines "Oxidationsstufen - Chamäleons" spielen.

Die Vorschläge, die zu den Strukturen und Zusammensetzungen der Dichalkogenide gemacht werden, vor allem zu denen der Lanthaniden, sind unglaublich vielfältig, fast verwirrend. Da aufgrund der Metrik die Anionen in den Verbindungen der Seltenerdmetalle zum Teil sehr dicht gepackt sein müssen, schien es nur plausibel zu sein, wenn im Anionenteilgitter aus Platzgründen Lücken auftreten (8,10,11).

Grundlage für eine Diskussion von nichtstöchiometrischen Zusammensetzungen waren die naßchemischen Analysen einiger Seltenerddisulfide und -diselenide, die von Flahaut et al. (12) bzw. Benacerraf et al. (13) durchgeführt worden waren. Danach sollen im Rahmen der experimentell möglichen Genauigkeit in der Reihe der Lanthaniden die Chalkogen - Metall - Verhältnisse für die Disulfide ab Samarium im Bereich von 1.88 - 1.94 liegen, während sie für die Diselenide ab Neodym ungefähr 1.8 betragen sollen. Ring und Tecotzky (14) bestätigen mit ihrer Arbeit über Polysulfide der Seltenerdmetalle im großen und ganzen die Ergebnisse der französischen Autoren.
Während Flahaut et al. (12) bzw. Benacerraf et al. (13) für alle Substanzen unter jeweils gleichbleibenden Bedingungen arbeiteten, verlängerten Ring und Tecotzky (14) die Reaktionszeit mit zunehmender Ordnungszahl des Metallatoms. Die Disulfide von Holmium und Erbium konnten erst nach dem nochmaligen Erhitzen mit Schwefel präpariert werden, wohingegen sich im Falle von Thulium nur noch Tm_2S_3 bildete. Die Synthese von TmS_2 und YbS_2 sowie LuS_2 gelang wie die

der entsprechenden Diselenide schließlich unter Druck (10,11). Offensichtlich sind mit steigendem Atomgewicht der Lanthaniden immer höhere Temperaturen und Partialdrücke des Chalkogens nötig, um die Dichalkogenide darzustellen. Das aber würde bedeuten, daß sich die Verbindungen in der Reihe von Lanthan bis Thulium bei immer niedrigeren Temperaturen unter Chalkogenabspaltung zum Sesquichalkogenid zersetzen; eine systematische Untersuchung der thermischen Stabilität der Substanzen fehlt jedoch. Es ist allerdings anzunehmen, daß die Synthese homogener Produkte sehr schwierig sein dürfte.
Die Analysenergebnisse verschiedener Autoren (12,13,14) könnten daher auch anders als mit dem Entstehen von nichtstöchiometrischen Verbindungen gedeutet werden. Geringe Mengen an Sesquichalkogenid, die nur als Nebenprodukt im Pulver und in Form von sehr kleinen Kristalliten vorliegen, verursachen auf Röntgenfilmen höchstens diffuse und schwache Fremdlinien, die neben dem Hauptmuster des Dichalkogenids womöglich unentdeckt bleiben. Liegt bei der Analyse der bestimmte Chalkogengehalt unter dem für das Dichalkogenid eigentlich erwarteten Wert, wird er kaum auf die Existenz eines Phasengemisches, sondern auf die nichtstöchiometrische Zusammensetzung der Verbindung zurückgeführt werden.

Röntgenstrukturanalysen mit Kristallen von Neodym- und Americiumditellurid (8,16) schienen das Auftreten von nichtstöchiometrischen Phasen zu beweisen. Für die Verbindungen ergaben sich über die Verfeinerung von Besetzungsparametern Zusammensetzungen von $NdTe_{1.89}$ bzw. $AmTe_{1.75}$.
Die Aufklärung der Struktur von $LaSe_2$ (5,6) läßt jedoch Zweifel aufkommen, ob das Modell, mit dem die Ditelluride beschrieben werden, völlig korrekt ist. Die Bindungs- und Packungsverhältnisse der Atome sind für beide

Strukturtypen ähnlich. Bei den Ditelluriden haben sie ungewöhnlich große Temperaturfaktoren und Anionenleerstellen zur Folge, während im Diselenid keinerlei Effekte zu beobachten sind. Bei der Strukturuntersuchung von $LaSe_2$ aber war erkannt worden, daß die Kristalle nach zwei verschienen Gesetzen verzwillingt waren. Die Zwillingsbildung wurde bei der Verfeinerung der Atomparameter mitberücksichtigt.

In der vorliegenden Arbeit wurde zunächst versucht, mit den in der Literatur vorhandenen Daten die Dichalkogenide der Lanthaniden und Actiniden in Gruppen isostruktureller Verbindungen einzuordnen. Die Frage der Zusammensetzung spielte aufgrund der Probleme, die mit der Analyse der Substanzen verbunden sind, keine Rolle. Die verschiedenen Strukturvorschläge, die oft sogar zu ein und derselben Verbindung gemacht werden, erweckten den Eindruck, als ob eine Klassifizierung der Substanzen unmöglich wäre. Selbst Röntgenstrukturanalysen von Kristallen brachten nicht immer eindeutige Ergebnisse, da sie mit Problemen wie hohen Absorptionskoeffizienten und Zwillingsbildungen behaftet sind. Die bei Röntgenuntersuchungen von Pulvern durch verschiedene Autoren bestimmten d-Werte erlaubten es aber, Verwandtschaften zwischen Verbindungen aufzuzeigen, unabhängig von den Angaben zu ihrer Struktur.
Für Untersuchungen von Hochdruck- oder Hochtemperaturverhalten ist es unerläßlich, gut charakterisierte Ausgangsverbindungen zu haben. Ziel der eigenen Arbeit war es daher, Strukturen, die nur anhand von Pulvern ermittelt worden waren, mit Kristalldaten zu überprüfen und gegebenenfalls zu revidieren. Es wurden aber auch Röntgenstrukturanalysen anhand von Kristallen noch einmal aufgegriffen, die aufgrund ihrer Resultate mehr Fragen aufwerfen als beantworten.

2. Zu den Strukturen der Dichalkogenide von Lanthaniden und Actiniden

Es gibt viele umfassende Arbeiten, die die Daten über die Verbindungen der Lanthaniden und Actiniden zusammenstellen, ohne sie zu hinterfragen. Als Beispiel, auch für weniger umfangreiche Übersichtsartikel, sei nur das Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie genannt.
Oft werden bei einem Literaturüberblick die veröffentlichten Ergebnisse kritiklos zusammengestellt, ohne Rücksicht darauf, auf welchem Wege und mit welcher Güte sie erzielt wurden. Auf bestehende oder gelöste Widersprüche wird dabei in der Regel nicht eingegangen.

2.1. Probleme der röntgenographischen Charakterisierung

Die Dichalkogenide der Lanthaniden und Actiniden kristallisieren meist in Strukturen, die zum anti-Fe_2As-Typ gehören oder mit ihm verwandt sind. Ihre d-Werte müssen sich demnach ähnlich sein. Handelt es sich um Deformations- oder Überstrukturvarianten, verändern sich die Röntgenpulveraufnahmen gegenüber denjenigen der anti-Fe_2As-Strukturen, indem Hauptlinien aufspalten bzw. zusätzliche schwache Linien auftreten.
Entscheidend für die Entdeckung solcher oft nur geringfügigen Unterschiede ist neben der Kristallinität der Probe das Auflösungsvermögen der Röntgenkamera. Wenn das untersuchte Pulver nicht gut kristallisiert und zu feinteilig ist, weisen die Aufnahmen nur ein diffuses Beugungsmuster mit hohem Untergrund auf. Vor allem schwache Linien werden dann eventuell leicht übersehen. Der Kameraradius und die Wellenlänge der verwendeten Röntgenröhre sind ausschlaggebend dafür, ob nahe beieinanderliegende Linien noch

getrennt werden können oder nicht. Eine wichtige Rolle für die Qualität von Pulveraufnahmen spielt aber auch die Monochromatisierung der Röntgenstrahlung. Bei den meisten Untersuchungen der Dichalkogenide von Lanthaniden und Actiniden wurden dafür geeignete Filter, z.B. aus Nickel, eingesetzt. Sie haben jedoch im Vergleich zu Kristallmonochromatoren einige Nachteile, die sich vor allem in einer geringen Linienschärfe und in einem vergleichsweise hohen Untergrund äußern.

Wegen der eben geschilderten Probleme ist es oft unmöglich, aus Pulveraufnahmen endgültige Schlüsse bezüglich der Struktur einer Verbindung zu ziehen. Einkristallmethoden sind in der Regel für die Bestimmung von Raumgruppen und Atomkoordinaten weitaus besser geeignet. Wie eigene Erfahrungen zeigten, können die hohen Röntgenabsorptionskoeffizienten der Seltenerd- und Actinidendichalkogenide Diffraktometerdaten aber derart verfälschen, daß Verfeinerungen von Atomparametern u.U. nur zu unbefriedigenden Ergebnissen führen. Die Verbindungen sind zudem teils wegen ihrer engen Verwandtschaft zum anti-Fe_2As-Typ, teils wegen der Metrik der Elementarzellen prädestiniert dafür, Zwillinge zu bilden (siehe Kap. 3.). So wurde die Struktur von $LaSe_2$ erst dann gelöst, als erkannt worden war, daß die Substanz Zwillinge bildet (5,6), und dies bei der Verfeinerung berücksichtigt worden war. Es liegt nahe anzunehmen, daß einige der Röntgenstrukturanalysen von Dichalkogeniden, die als Resultate ungewöhnliche Temperaturfaktoren und nichtstöchiometrische Zusammensetzungen brachten, ebenfalls an verzwillingten Kristallen durchgeführt worden waren.

2.2. Literaturüberblick über Röntgenstrukturanalysen mit Kristalldaten und Strukturtypen

Abgesehen von den Dichalkogeniden von Thorium und Uran werden die Verbindungen der übrigen Lanthaniden und Actiniden als Vertreter oder Verwandte des anti-Fe_2As-Typs (5,7,17), der Fe_2As- (8,18,19,20,21) oder auch der PbFCl-Struktur (20) beschrieben.
In Tabelle 2.1. sind die Daten der genannten Strukturtypen bzw. ihrer Vertreter nach Wyckoff (22) und Flahaut (23) einander gegenübergestellt. Berücksichtigt man, daß im "anti-Typ" Kationenpositionen von Anionen besetzt werden und umgekehrt, stimmen die Beschreibungen der anti-Fe_2As- und der Fe_2As-Struktur der beiden Autoren überein. Das gleiche gilt für die jeweiligen Parameter der PbFCl-Struktur.
Die Atomkoordinaten des PbFCl- und des anti-Fe_2As-Typs (23) müßten sich eigentlich ebenfalls weitgehend ähnlich sein. Für Lanthan aber lautet der freie Parameter z = 0.724, während Uran einen Wert von 0.173 besitzt. Wählt man jedoch eine andere Aufstellung der anti-Fe_2As-Zelle, indem man die beiden tetragonalen Achsen vertauscht und die Richtung der c-Achse invertiert, um im Rechtshandsystem zu bleiben, so ergeben sich neue Atomlagen. Sie leiten sich aus den ursprünglichen Koordinaten mit der Transformationsmatrix T (010/100/00$\bar{1}$) ab:

Te(1):	(2a)	3/4 1/4 0		Te(1):	(2a)' 1/4 3/4 0
Te(2):	(2c)	1/4 1/4 0.367	$\xrightarrow{T}$	Te(2):	(2c)' 1/4 1/4 0.633
La:	(2c)	1/4 1/4 0.724		La:	(2c)' 1/4 1/4 0.276.

Mit der gleichen Matrix T können auch die Parameter des Fe_2As- in die des PbFCl-Typs (22) transformiert werden.

Tabelle 2.1. Vergleich von PbFCl-, anti-Fe_2As und Fe_2As-Typ nach Wyckoff (22) und Flahaut (23)

Fe_2As (22)	PbFCl (22)	anti-Fe_2As (23) $LaTe_2$	PbFCl (23) UOTe (24)
P 4/nmm	P 4/nmm	P 4/nmm	P 4/nmm
a = 362.7 pm	a = 410.6 pm	a = 450.6 pm	a = 400.4 pm
c = 597.3 pm	c = 723 pm	c = 910.3 pm	c = 749.1 pm
Fe(1): 2a	F: 2a	Te(1): 2a	O: 2a
Fe(2): 2c, z = 0.33	Cl: 2c, z = 0.65	Te(2): 2c, z = 0.367	Te: 2c, z' = 0.629
As: 2c, z' = -0.265	Pb: 2c, z' = 0.20	La: 2c, z' = 0.724	U: 2c, z = 0.173

P 4/nmm: Inversionszentrum liegt bei der gewählten Aufstellung im Ursprung, in 1/4, -1/4, 0 von $\bar{4}$ m 2.

Lage 2a: 3/4, 1/4, 0; 1/4, 3/4, 0.
Lage 2c: 1/4, 1/4, z; 3/4, 3/4, $\bar{z}$.

Die drei Klassifizierungen beschreiben im Prinzip die gleiche schichtartige Anordnung von Atomen. Die anti-Fe_2As- und die PbFCl-Struktur stellen dabei die anti-Typen zur Fe_2As-Struktur dar. Ohne Rücksicht darauf, wie die Bezeichnung in der Literatur lautet, werden die in Frage kommenden Verbindungen MX_2 (M = La...Lu, Pu...Cm; X = S, Se, Te) im folgenden als Vertreter des anti-Fe_2As-Typs beschrieben.

2.2.1. Der anti-Fe_2As-Typ und Überstrukturvarianten

Nur die Ditelluride der Lanthaniden und einiger Actiniden kristallisieren im unverzerrten anti-Fe_2As-Typ (20,25, 26,27), während die Disulfide und Diselenide u.a. Überstrukturvarianten davon bilden (5,6,7).

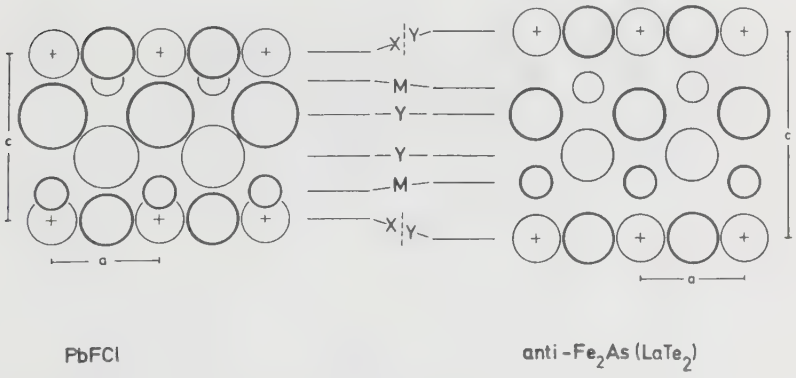


Abbildung 2.1. Schematische Darstellung der PbFCl- und der anti-Fe_2As-Struktur

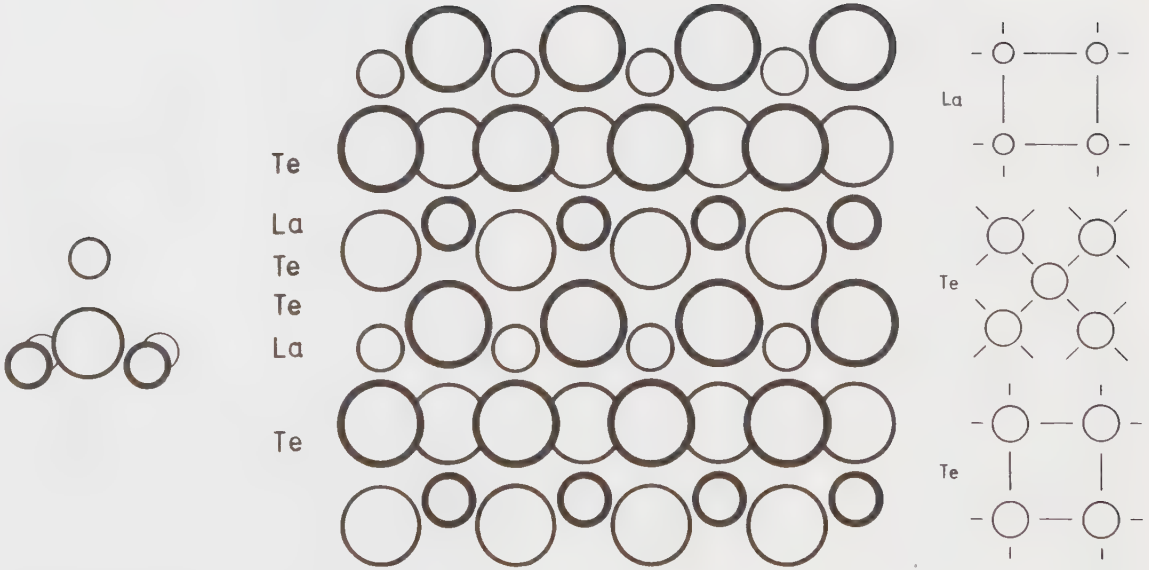


Abbildung 2.2. Darstellung der Struktur von $LaTe_2$, in der Mitte Blick auf die (ac)-Ebene, rechts Projektionen auf die (a_1a_2)-Ebene

Abbildung 2.1. zeigt eine schematische Darstellung der anti-Fe_2As- und der PbFCl-Struktur. Im Gegensatz zum PbFCl- liegen im anti-Fe_2As-Typ die Kationenschichten näher an den Anionendoppelschichten. Fünf Metallatome M umgeben ein Anion X in Form einer quadratischen Pyramide (Abb. 2.2.). Zwei Ebenen solcher an den Basisflächen kantenverknüpfter Pyramiden sind gegenläufig ineinandergestellt, so daß man sich die Struktur auch aus - von Pyramiden aufgebauten - Doppelschichten und X - Einfachschichten zusammengesetzt denken könnte.
Betrachtet man dagegen Schichten, die nur aus einer Sorte von Atomen bestehen, läßt sich die Struktur unter Verwendung der Schläfli - Symbolik (28,29) beschreiben. In der Projektion auf die (a_1a_2)-Ebene (Abb. 2.2. rechts) erkennt man, daß es im anti-Fe_2As-Typ zwei verschiedene Schichtarten gibt. Einige der Atome sind so angeordnet, daß sie ein Netz aus Vierecken aufbauen (symbolisiert durch die Zahl 4), wobei jedes Atom an vier Polygonen beteiligt ist (dargestellt durch die hochgestellte Zahl 4). Die Anordnung wird als Einfach - 4^4- Netz bezeichnet (Symbol: $(4^4)_1$, abgekürzt (4^4)). Neben den Einfach - 4^4- Netzen gibt es auch sogenannte Zweifach - 4^4- Netze (Symbol: $(4^4)_2$). Zwei übereinanderliegende Einfach - 4^4- Schichten werden so "ineinandergestellt", daß sich die Polygone gegenseitig zentrieren. In der Struktur von UTe_2 allerdings kommen die Teilchen der oberen Schicht zwischen je zwei Atomen der unteren zu liegen, so daß die Kantenmitten der Einfach - 4^4- Netze besetzt werden (Kap. 5.2.). Die Flächenzentrierung der Zweifach - 4^4- Schichten in der anti-Fe_2As-Struktur wird durch das Symbol $(4^4)_{2F}$ dargestellt.
Berücksichtigt man noch die Lage der Netze, die durch eine hochgestellte Zahl außerhalb der Klammern symbolisiert wird, lautet die Schichtabfolge für die anti-Fe_2As-analoge

Struktur von $LaTe_2$:

$$(4^4)^{1,2}_{2F} - (4^4)^3 - (4^4)^4 - (4^4)^3 - (4^4)^4 -, (4^4)^{1,2}_{2F} -$$
$$Te_2 \quad La \quad Te \quad Te \quad La, \quad Te_2$$

Danach ist die translatorische Identität erreicht.

Nach der Strukturbestimmung von $LaTe_2$ durch Wang et al. (8) treten innerhalb der Zweifach - 4^4 - Schichten extrem kurze Anion - Anion - Abstände auf. Jedes Telluratom besitzt in einer Entfernung von 319 pm vier Tellurionen als nächste Nachbarn. Nach Shannon (31) wäre bei einem Radius CR von 207 pm für Te^{2-} - Ionen ein Atomabstand von 414 pm zu erwarten. In metallischem Tellur sind jedem Atom zwei nächste Teilchen in einer Entfernung von 284 pm und vier weitere in einer Entfernung von 350 pm benachbart (30). Das heißt, in den Ditelluriden des anti-Fe_2As-Typs besitzen die Bindungen zwischen den Telluratomen in den Zweifach - 4^4 - Schichten mit einer Länge von 319 pm einen ausgeprägt kovalenten Charakter.

In Tabelle 2.2. sind die Ergebnisse von Röntgenstrukturanalysen zusammengefaßt, die anhand von Kristallen an den Ditelluriden mit einer anti-Fe_2As-analogen Struktur ausgeführt wurden.

Tabelle 2.2. Die Ergebnisse von Strukturverfeinerungen mit Kristalldaten von Seltenerd- und Actinidditelluriden

Verbindung	Literatur	Gitterkonstanten	Angaben zur Struktur und Anmerkungen
$LaTe_2$	40	a = 455.6 pm c = 917.6 pm (c/a = 2.014)	P 4/nmm (anti-Fe_2As) R = 0.15 Z = 2 (59 Reflexe) Te(1): z = 0.0 Te(2): z = 0.363[1)] La: z = 0.622[1)] CuKα-, MoKα-Strahlung; photometrische Bestimmung der Reflexintensitäten, keine Absorptionskorrektur, keine Angaben von Temperaturparametern.
$LaTe_2$	8	a = 450.7 pm c = 912.8 pm (c/a = 2.025)	P 4/nmm (anti-Fe_2As) R = 0.078 Z = 2 (92 Reflexe) Te(1): z = 0.0 Te(2): z = 0.3668 La: z = 0.7239 siehe Anmerkungen zu $NdTe_{1.89}$
$NdTe_{1.89}$	8	a = 437.7 pm c = 906.0 pm (c/a = 2.070)	P 4/nmm (anti-Fe_2As) R = 0.0448 Z = 2 (89 Reflexe) Te(1): z = 0.0 (BP 89%)[2)] Te(2): z = 0.3678 Nd: z = 0.7291 CuKα-Strahlung, G.E. XRD-5 single crystal orienter mit Szintillationszähler; Absorptionskorrektur, bei den hk0-Reflexen treten trotzdem große Fehler auf, sie wurden bei der Verfeinerung vernachlässigt; Temperaturfaktoren des Te(1)-Atoms sind sehr hoch.

1) transformiert mit $(010/100/00\bar{1})$

2) BP: Besetzungsparameter

Tabelle 2.2. (Fortsetzung)

Verbindung	Literatur	Gitterkonstanten	Angaben zur Struktur und Anmerkungen
$LaTe_{1.75}$ (La_4Te_7)	41	a = 901.1 pm c = 917.2 pm (c/a = 1.018)	P $\bar{4}$b2 R = 0.108 Z = 2 La: (8i) x = 0.4904 y = 0.2490 z = 0.7295 Te(1): (8i) x = 0.4937 y = 0.2528 z = 0.3617 (BP 99.4%) Te(2): (4g) x = 0.2681 y = 0.7681 z = 0.0 (BP 76.5%) Te(3): (2a) x = 0.0 y = 0.0 z = 0.0 (BP 84.5%) Te(4): (2c) x = 0.5 y = 0.0 z = 0.0 (BP 77.5%) anti-Fe_2As-Überstruktur analog der von Nd_4S_7 (47), vorgeschlagene Indizierung der für Nd_4S_7 beobachteten d-Werte stimmt nicht mit dem nach P $\bar{4}$b2 berechneten Liniendiagramm überein (siehe Anhang Kap. 8.); keine Angaben von Temperaturparametern.
$AmTe_{1.73}$	16	a = 435.8 pm c = 902.7 pm (c/a = 2.071)	P 4/nmm (anti-Fe_2As) R = 0.049 Z = 2 (349 Reflexe) Te(1): z = 0.0 (BP 73%)[2)] Te(2): z = 0.3691 Am: z = 0.7301 MoKα-Strahlung, Diffraktometer; Absorptionskorrektur; Temperaturfaktoren des Te(1)-Atoms sind sehr groß.

Während $LaTe_2$ in der unverzerrten anti-Fe_2As-Struktur kristallisiert (8), besitzen $LaSe_2$ und die beiden Modifikationen von LaS_2 Deformations- bzw. Überstrukturvarianten des anti-Fe_2As-Typs (5,6,7,17).
$LaSe_2$ und α-LaS_2 sind isostrukturell (17) und stellen eine Deformationsvariante des anti-Fe_2As-Typs dar. Wie in Abbildung 2.3. gezeigt, wird die Reihenfolge der Anionen- und Kationenschichten wie in einer anti-Fe_2As-Struktur beibehalten. Die Schichtenabfolge innerhalb einer Translationsperiode lautet:

$$(4^4)^{1,2}_{2F} - (4^4)^3 - (4^4)^4 - (4^4)^3 - (4^4)^4 -, (4^4)^{1,2}_{2F} -$$
$$Se_2 \quad La \quad Se \quad Se \quad La, \quad Se_2$$

In der Projektion auf die (ac)-Ebene ist jedoch zu sehen, daß sich die Atome der Zweifach-4^4-Netze nicht mehr in zentrierten Quadraten, sondern in zentrierten Parallelogrammen befinden (Abb. 2.3. rechts). Die einfache Geometrie der quadratischen $(4^4)_2$-Netze ist verlorengegangen, und die ursprünglich tetragonale Symmetrie innerhalb der einzelnen Schichten besteht nicht mehr. Die Translationsperiode entlang der [100]-Richtung hat sich gegenüber der im anti-Fe_2As-Typ verdoppelt.
In einem Teil der Anionenschichten sind die Entfernungen zu den nächsten Nachbarn sehr kurz. Der kürzeste Selen-Selen-Abstand in der Struktur von $LaSe_2$ beträgt 245 pm, die nächsten Selenatome sind 313 pm bzw. 340 pm weit entfernt. Bei einem Ionenradius CR von 194 pm für Se^{2-}-Ionen nach Shannon (31) bedeuten die kurzen Abstände einen hohen kovalenten Bindungsanteil zwischen den Anionen, da sie im Element 233 bis 237 pm (32) betragen.

Bei ca. 750°C wandelt sich α-LaS_2 reversibel in eine orthorhombische Hochtemperaturmodifikation um (17). ß-LaS_2

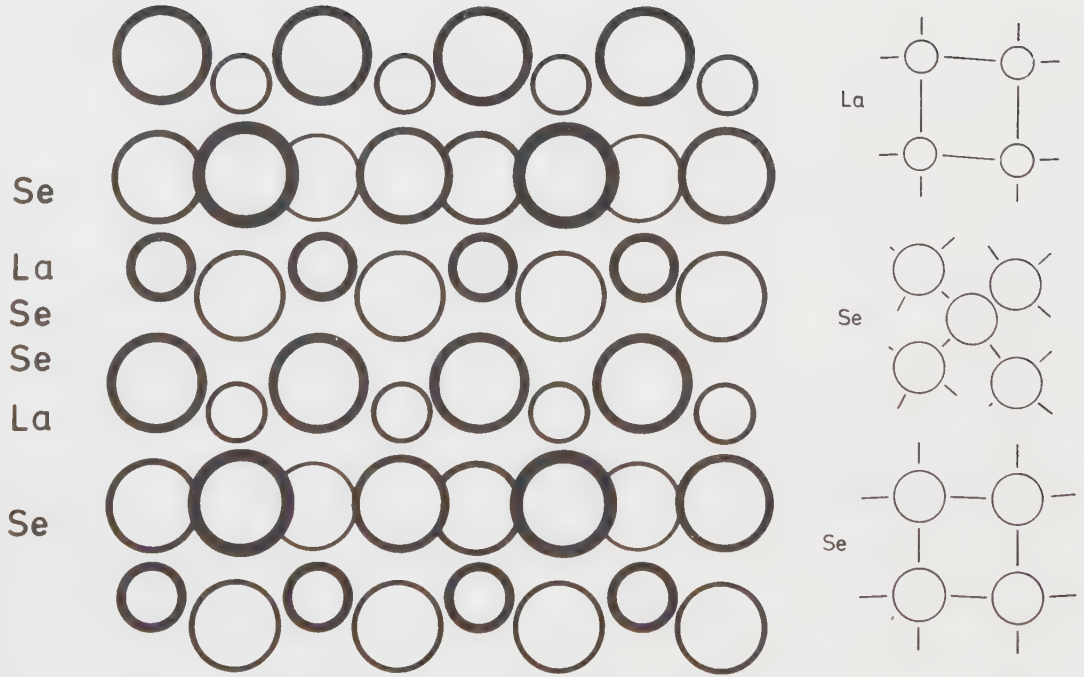


Abbildung 2.3. Darstellung der Struktur von $LaSe_2$, links Blick auf die (ab)-Ebene, rechts Projektionen auf die (ac)-Ebene

kristallisiert ähnlich wie α-LaS_2 in einer anti-Fe_2As-Überstruktur. Neben der Vergrößerung der Elementarzelle und dem Verlust der tetragonalen Symmetrie in den Schichten tritt gegenüber der anti-Fe_2As-Struktur eine zusätzliche Verdoppelung der Translationsperiode entlang der Stapelrichtung der Schichten auf. Die Stapelabfolge wird so variiert, daß die Zweifach - 4^4 - Netze der Schwefelatome für die Atompositionen der Einfach - 4^4 - Netze eine Spiegelebene bilden. In Abbildung 2.4. ist der schichtartige Aufbau von ß-LaS_2 dargestellt. Die Beschreibung mit Hilfe der Schläfli - Symbolik (28,29) lautet:

$$(4^4)^1 - (4^4)^2 - (4^4)^{3,4}_{2F} - (4^4)^2 - (4^4)^1 - (4^4)^2 - (4^4)^1 - (4^4)^{3,4}_{2F} - (4^4)^1 - (4^4)^2 -, (4^4)^1 -$$

S La S_2 La S S La S_2 La S, S

Danach ist die translatorische Identität erreicht.

Die Projektionen der einzelnen Schichten auf die (ac)-Ebene (Abb. 2.4. rechts) zeigen, daß die 4^4 - Netze der Lanthan- und der Schwefelatome wie in der α-LaS_2-Struktur nur leicht deformiert sind, während die Zweifach - 4^4-Netze der Schwefelatome sehr stark verzerrt sind. Je zwei Schwefelatome bilden eine Art Hantel, wobei der Atomabstand zwischen ihnen nur 210 pm beträgt. Die nächsten drei Schwefelnachbarn sind 310 pm bis 332 pm entfernt. Mit einem Ionenradius CR von 170 pm für S^{2-} - Ionen (31) müßten die Schwefel - Schwefel - Abstände demnach im Bereich von 340 pm liegen. In der orthorhombischen Schwefelmodifikation, die aus ringförmigen S_8 - Molekülen aufgebaut wird, beträgt die Bindungslänge 206 pm (32). Der kurze Abstand zwischen je zwei Schwefelatomen zeigt, daß die Atome fast kovalent aneinander gebunden sind.

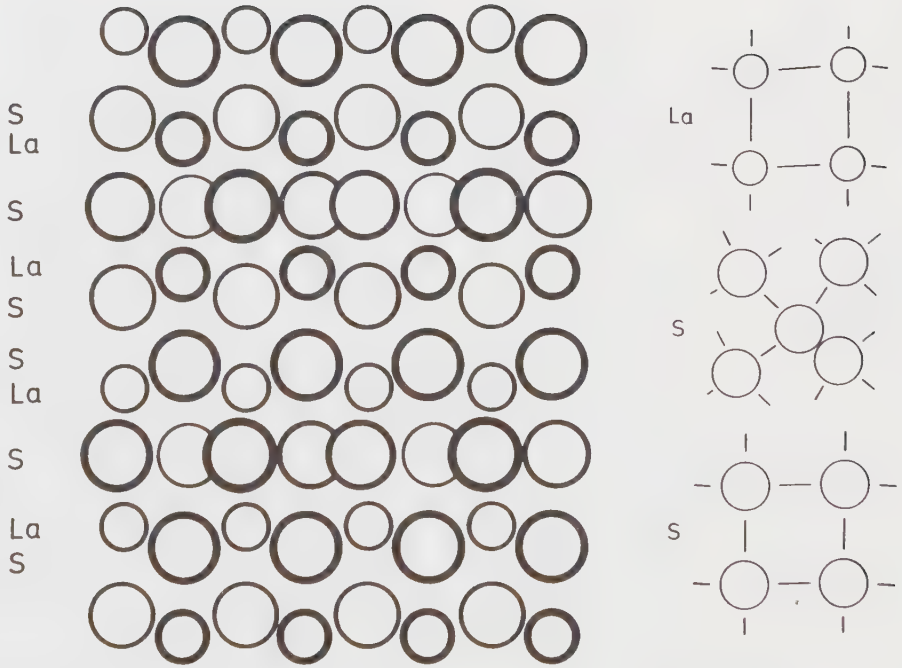


Abbildung 2.4. Darstellung der Struktur von ß-LaS_2, links Blick auf die (ab)-Ebene, rechts Projektionen auf die (ac)-Ebene

Die Resultate von Verfeinerungen, die mit den Atomparametern von Diseleniden und Disulfiden von Lanthan, Cer und Neodym ausgeführt wurden, sind in Tabelle 2.3. zusammengestellt und kommentiert.

Auffallend sind bei den Verfeinerungen der anti-Fe_2As-analogen Ditelluride (8,16) die großen Temperaturparameter der Telluratome Te(1) in der Atomlage 2a. Die Autoren begründen sie mit den kovalenten Bindungen, die zwischen den Te(1)-Atomen bestehen. In der Struktur von $LaSe_2$ (5,6), die allerdings nur isotrop verfeinert wurde, haben alle Atome ungefähr gleich große B-Werte, obwohl die Bindungsverhältnisse mit denen von $LaTe_2$ vergleichbar sind.
Daß die Ditelluride wie die Diselenide möglicherweise ebenfalls verzwillingte Kristalle bilden, darauf weist eine röntgenographische Untersuchung von M_4Te_7-Kristallen (mit M = La, Pr, Nd) von Eliseev et al. (33) hin. Die Verbindungen sollen in der Raumgruppe P 4/mbm mit Gitterkonstanten für die a-Achse von 880 bis 900 pm und für die c-Achse von 900 bis 920 pm kristallisieren. Die gleiche Phase wurde bei den entsprechenden Diseleniden gefunden (34,35,36). Auf den Verdacht, daß es sich dabei um verzwillingte Kristalle der "Form A" (6) handeln könnte, wurde bereits in Tabelle 2.3. hingewiesen.
Die Ähnlichkeit der als Liniendiagramme dargestellten d-Werte der M_4Te_7-Phasen (M = La, Pr, Nd) mit den für die entsprechenden stöchiometrischen Ditelluride beobachteten und berechneten Diagrammen (siehe Anhang Kap. 8.) untermauern die Vermutung, daß die beiden tetragonalen Modifikationen mit c/a-Verhältnissen von ungefähr 1 bzw. 2 identisch sind (8,20,33,37). Beweise können jedoch erst mit Strukturanalysen von Kristallen erbracht werden, die die Möglichkeit von Zwillingsbildungen mit in Betracht ziehen.

Tabelle 2.3. Die Ergebnisse von Strukturverfeinerungen mit Kristalldaten von Seltenerddisulfiden und -diseleniden

Verbindung	Literatur	Gitterkonstanten	Angaben zur Struktur und Anmerkungen
$LaSe_{1.88}$ ("Form B") $LaSe_2$ ("Form A")	42	a = 851 pm b = 858 pm c = 426 pm γ = 90.12°	$P\,2_1/a$ Form A: R = 0.07 Form B: R = 0.06 MoKα-Strahlung, Diffraktometer; für Kristall "Form A" wurden 2200, für Kristall "Form B" 1500 Reflexe gemessen; keine Angaben von Atomlagen und Temperaturparametern. Form B: pseudomeroedrischer Zwilling höherer Ordnung nach (100) (siehe Kap. 3.); Selenleerstellen sind über alle Selenlagen verteilt, nach (5) sind sie aber eine Folge der nicht korrigierten sekundären Extinktion. Form A: triklines Röntgenbeugungsmuster mit a = 852 pm, b = 858 pm, c = 852 pm, α, β, $\gamma \approx 90°$; pseudomeroedrischer Zwilling höherer Ordnung nach (201). Form B entspricht wahrscheinlich den anti-Fe_2As-analogen MSe_{2-x}-Kristallen russischer Autoren (34). Form A dürfte mit den M_4Se_7-Phasen identisch sein, die von russischen Autoren zunächst für tetragonal (c/a ≈ 1) gehalten wurden (34,36), später für monoklin (35).

Tabelle 2.3. (Fortsetzung)

Verbindung	Literatur	Gitterkonstanten	Angaben zur Struktur und Anmerkungen
$LaSe_2$ Form A* Form B†	5† 6*	a = 851 pm b = 858 pm c = 426 pm γ = 90.12°	P $2_1/a$ Z = 4 alle Atome in Lage 4e: (Koordinaten nach (5)) La: x = 0.3719 y = 0.2761 z = 0.2803 Se(1): x = 0.6250 y = 0.3657 z = 0.7417 Se(2): x = 0.3850 y = 0.0028 z = 0.8267 Form A: R = 0.04 (678 Reflexe) Form B: R = 0.05 (910 Reflexe) MoKα-Strahlung (Graphit-Monochromator), Diffraktometer; Zwillingsgesetze nach (42) werden bei der Verfeinerung berücksichtigt; $LaSe_2$ ist stöchiometrisch. Form B: Reflexe, die wegen Extinktionseffekten stark verfälscht sind, werden bei der Verfeinerung vernachlässigt. Form A: empirische Korrektur von Absorptionseffekten α-LaS_2 (a = 816 pm, b = 813 pm, c = 403 pm, γ = 90°) ist $LaSe_2$ isostrukturell (17), nur eine Zwillingsbildung nach (100) wird beobachtet; keine Verfeinerung; ohne weitere Angaben werden auch α-CeS_2, NdS_2 und PrS_2 als isostrukturell beschrieben.

Tabelle 2.1 (Fortsetzung)

Verbindung	Literatur	Gitterkonstanten	Angaben zur Struktur und Anmerkungen
$CeSe_2$	4	a = 842.2 pm b = 842.2 pm c = 848.2 pm β = 90°	P4/n R = 0.14 Z = 4 alle Atome in Lage 4e: Ce: x = 0.126 y = 0.720 z = 0.776 Se(1): x = 0.118 y = 0.173 z = 0.501 Se(2): x = 0.727 y = 0.782 z = 0.034 MoKα-Strahlung, photometrische Bestimmung der Reflexintensitäten anhand von Weissenberg-Aufnahmen; keine Absorptionskorrektur, Strukturbestimmung zunächst anhand beobachteter und berechneter F-Werten (siehe (44)); nach (44) bildet $CeSe_2$ Zwillinge mit a = b = 842 pm und c = 848 pm, die wahrscheinlich der "Form A" von $LaSe_2$ (6) entsprechen. Transformation der Atomkoordinaten mit (001/100/010) von der b- zur c-Aufstellung und Vertauschen der Basis mit $(010/100/00\bar{1})$ führt zu x-, y-, z-Werten, die den Koordinaten x, y, $\bar{z}$ von $LaSe_2$ (5) entsprechen.
$NdS_{1.95}$	18	a = 402.2 pm c = 803.1 pm (c/a = 1.997)	P 4/nmm (anti-Fe_2As) R = 0.112 Z = 2 CuKα-, MoKα-Strahlung, photometrische Bestimmung der Reflexintensitäten; keine Absorptionskorrektur; keine Angabe von Temperaturfaktoren; der niedrigste R-Wert ergibt sich für die Zusammensetzung $NdS_{1.95}$. Nach (17) sollte NdS_2 die $LaSe_2$-Struktur besitzen, u.a. deswegen keine Wiedergabe der Atomkoordinaten.

Tabelle 2.3. (Fortsetzung)

Verbindung	Literatur	Gitterkonstanten	Angaben zur Struktur und Anmerkungen
ß-LaS_2	7	a = 813.1 pm b = 1634 pm c = 414.2 pm	P nma Z = 8 R = 0.045, R_w = 0.044 (842 Reflexe) La: (8d) x = 0.12924 y = 0.11191 z = 0.21883 S(1): (4c) x = 0.3922 y = 0.25 z = 0.1419 S(2): (4c) x = 0.0990 y = 0.25 z = 0.6638 S(3): (8d) x = 0.3747 y = 0.0673 z = 0.7400 MoKα-Strahlung (Graphit-Monochromator), Diffraktometer; Absorptionskorrektur; Hochtemperaturform von α-LaS_2; reversible Phasenumwandlung bei 750°C (17).
CeS_2	45	a = 810.3 pm b = 1622.1 pm c = 409.3 pm	P $n2_1a$ Z = 8 R = 0.084, R_w = 0.088 (688 Reflexe) MoKα-Strahlung, Diffraktometer; keine Absorptionskorrektur, keine Angabe von Temperaturparametern; Hochdruckmodifikation (Kristalle bei 1500°C und 5.5 GPa gezogen). Auf Wiedergabe der Atomlagen wird verzichtet, da nach (46) aus der Supplementary Publication[1] zu ersehen ist, daß drei Atome "negative definite" Temperaturfaktoren besitzen.

1) British Library Lending Division, Supplementary Publication No SUP 33904

Tabelle 2.3. (Fortsetzung)

Verbindung	Literatur	Gitterkonstanten	Angaben zur Struktur und Anmerkungen
CeS_2	46	a = 810.3 pm b = 1622.1 pm c = 409.3 pm	P nma R = 0.095 Z = 8 Ce: (8d) x = 0.1276 y = 0.8884 z = 0.2270 S(1,2): (8d) x = 0.1251 y = 0.0671 z = 0.2455 S(3): (4c) x = 0.1127 y = 0.25 z = 0.6450 S(4): (4c) x = 0.3370 y = 0.25 z = 0.1685 Wiederaufnahme der Strukturverfeinerung von Yanagisawa und Mitarbeitern (45); "systematic errors" müssen nach (46) in den Daten anwesend sein. Der hohe R-Wert wird wahrscheinlich durch die Verfälschung der Meßdaten durch Absorptionseffekte verursacht. Angegebene Koordinaten entsprechen den x-, $\bar{y}$-, z-Werten von β-Las_2.

Tabelle 2.4. Die Ergebnisse der Strukturverfeinerungen mit Kristalldaten von TbS_2, $SmSe_2$ und α-$ErSe_2$

Verbindung	Literatur	Gitterkonstanten	Angaben zur Struktur und Anmerkungen
TbS_2	19	a = 387.23 pm b = 385.99 pm c = 788.72 pm ß = 90.10°	$P\,2_1/m$ $R = 0.055$, $R_w = 0.073$ Z = 2 (222 Reflexe) alle Atome in Lage 2e: Tb: x = 0.2598 y = 0.25 z = 0.2738 S(1): x = 0.2501 y = 0.25 z = 0.6330 (BP 120%)[1)] S(2): x = 0.7417 y = 0.25 z = 0.0124 (BP 80%) MoKα-Strahlung, Diffraktometer; Bestimmung von Auslöschungsbedingungen und Gitterkonstanten nur mit Hilfe des Diffraktometers; keine Absorptionskorrektur, keine Angaben von Temperaturfaktoren. Der für das S(1)-Atom angegebene Besetzungsparameter ist physikalisch unsinnig. Vielleicht wurde wegen einer ungünstigen Kristallorientierung am Diffraktometer eine zu kleine Elementarzelle bestimmt, da an einem zweiten Kristall größere Gitterkonstanten beobachtet wurden (a = 772.32 pm, b = 771.31 pm, c = 788.23 pm, ß = 89.95°).

1) BP: Besetzungsparameter

Tabelle 2.4. (Fortsetzung)

Verbindung	Literatur	Gitterkonstanten	Angaben zur Struktur und Anmerkungen
$SmSe_{2-x}$	38	a = 410 pm c = 839 pm (c/a = 2.046)	P 4/nmm (anti-Fe_2As) Z = 2 Se(1): z = 0.0 Se(2): z = 0.365[2)] Sm: z = 0.728[2)] MoK_α-, CuK_α-Strahlung; wahrscheinlich photometrische Bestimmung der Reflexintensitäten; keine Angabe von R-Wert bzw. Temperaturfaktoren; als Zusammensetzung wurde $SmSe_{1.8}$ mit einer Mikrosonde bestimmt. Das berechnete Liniendiagramm stimmt nicht mit dem für $SmSe_2$ beobachteten überein (siehe Anhang Kap. 8.).
α-$ErSe_2$	39	a = 1636 pm b = 1590 pm c = 1192 pm	C mma Z = 48 Atomkoordinaten der anti-Fe_2As-analogen Subzelle: Se(2): z = 0.0 R = 0.13 Se(1): z = 0.3666 (121 Reflexe) Er: z = 0.7265 MoK_α-Strahlung; photometrische Bestimmung der Reflexintensitäten anhand von Weissenberg-Aufnahmen; da eine Verfeinerung eines Strukturmodells mit der Raumgruppe C mma scheiterte, wurden nur die Atomkoordinaten der Subzelle bestimmt; Phasenumwandlung bei 890°C in die orthorhombische Hochtemperaturmodifikation β-$ErSe_2$ (11).

2) transformiert mit (010/100/00$\bar{1}$)

In Tabelle 2.4. sind die Ergebnisse von Röntgenstrukturanalysen zusammengefaßt, die die Strukturen von TbS_2 (19), $SmSe_{2-x}$ (38) und α-$ErSe_2$ (39) behandeln. Die vorgeschlagenen Modelle beschreiben die tatsächlichen Anordnungen der Atome wahrscheinlich nur annähernd, wie die kritische Betrachtung der Daten zeigt. Die Ergebnisse eigener Strukturuntersuchungen an Kristallen von $HoSe_2$, das α-$ErSe_2$ isostrukturell ist, deuten darauf hin, daß das von Wang und Steinfink (39) diskutierte Überstrukturmodell nicht zutrifft (Kap. 5.5.).

2.2.2. Die Struktur von YbS_2

Die Struktur von YbS_2 (48) stellt zwar in der Reihe der Seltenerddisulfide einen neuen Typ dar (Tab. 2.5.), der sich aber ebenfalls als Schichtstruktur beschreiben läßt.

Tabelle 2.5. Die Ergebnisse der Strukturverfeinerung mit Kristalldaten von YbS_2

Verbindung	Literatur	Gitterkonstanten	Angaben zur Struktur und Anmerkungen
YbS_2	48	a = 932 pm b = 475 pm c = 902 pm ß = 118.3°	C 2/c R = 0.042 Z = 4 (730 Reflexe) Yb: (4e) x = 0.0 y = 0.1442 z = 0.25 S: (8f) x = 0.160 y = 0.647 z = 0.520 MoK_α-Strahlung, Diffraktometer; keine Absorptionskorrektur, keine Angabe von Temperaturparametern; die Darstellung erfolgte in einer nicht näher erläuterten Ammonothermalsynthese.

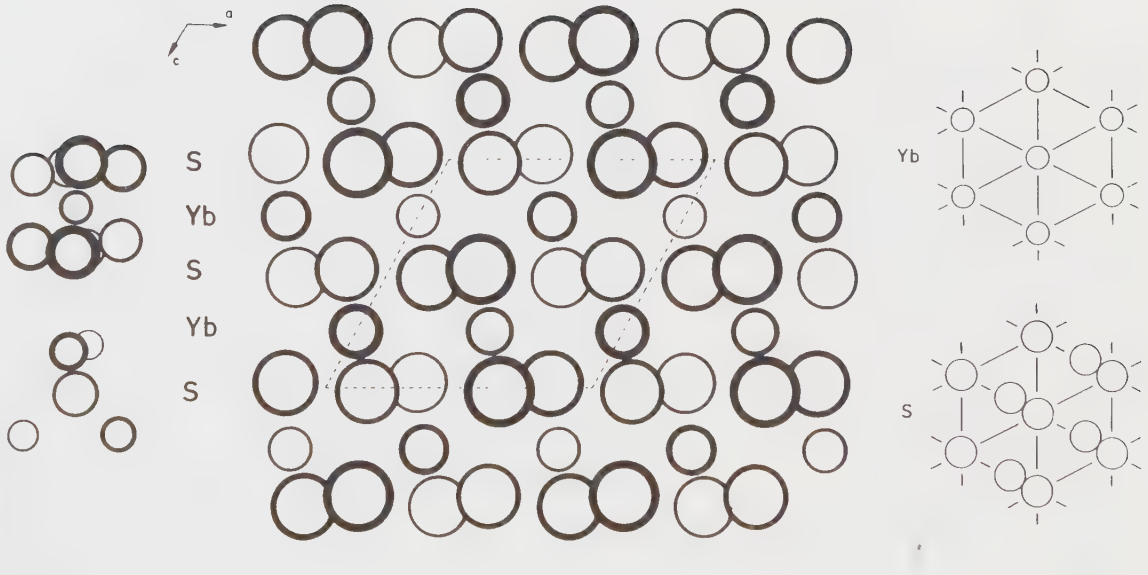


Abbildung 2.5. Darstellung der YbS_2-Struktur, in der Mitte Blick auf die (ac)-Ebene, rechts Projektionen auf die (ab)-Ebene

Abbildung 2.5. (rechts) zeigt in der Projektion auf die (ab)-Ebene die Anordnung der Atome in den Schichten. Die Teilchen bilden Netze, deren kleinster Baustein einem Dreieck (symbolisiert durch die Zahl 3) entspricht. Da jedes Atom an sechs weiteren Polygonen beteiligt ist, werden die Schichten nach der Schläfli - Symbolik (28,29) als 3^6 - Netze bezeichnet. Während die Ytterbiumatome Einfach - 3^6 - Schichten bilden, bauen die Schwefelatome 3^6 - Netze aus Hanteln auf. Wie Abbildung 2.5. rechts zeigt, könnte man die Schwefelschichten auch - in Analogie zu UTe_2 - als kantenzentrierte Netze bezeichnen.
Abbildung 2.5. zeigt die Schichtabfolge in der Elementarzelle von YbS_2, die folgendermaßen lautet:

$$-\underset{S_2}{(3^6)^{1,2}_{2K}}-\underset{Yb}{(3^6)^6}-\underset{S_2}{(3^6)^{3,4}_{2K}}-\underset{Yb}{(3^6)^1}-\underset{S_2}{(3^6)^{5,6}_{2K}}-$$

Die translatorische Identität wird im Gegensatz zu den anti-Fe_2As-analogen Strukturen erst nach mehreren Elementarzellen wieder erreicht.

Die Schwefelatome in den Zweifach - 3^6 - Netzen sind in Ketten angeordnet, in denen die Bindungen zwischen den Atomen, wie die kurzen Abstände von 211 pm und 316 pm zeigen, einen ausgeprägt kovalenten Charakter besitzen. Die Atome der Nachbarketten sind zwischen 421 und 480 pm weit entfernt.

Vier Ytterbiumatome umgeben jeweils ein Schwefelatom in Form eines Tetraeders. Jedes Ytterbiumatom hingegen besitzt acht Schwefelatome als nächste Nachbarn. Sie bauen ein Koordinationspolyeder auf, das einem quadratischen Antiprisma ähnlich ist (siehe Abb. 2.5.); die Deckflächen bestehen allerdings aus unregelmäßigen Vierecken. Die YbS_8-Polyeder werden in Schichten parallel zur (ab)-Ebene ange-

ordnet, aber sie sind so in der Höhe versetzt, daß jede Deckfläche zu vier Prismen in der Nachbarschicht gehört.

2.2.3. Die Struktur von ThS_2

Die Strukturen der Dichalkogenide von Uran und Thorium unterscheiden sich von denen der anderen Lanthaniden- und Actinidenverbindungen.
Die Chalkogenide der Zusammensetzung $MX_{1.71} \hat{=} M_7X_{12}$ (M = U, Th; X = S, Se, Te) entsprechen zwar der Stöchiometrie einiger Seltenerdverbindungen, strukturell gehören sie aber nicht in die Familie der anti-Fe_2As-Typen. Nach Zachariasen (49) kristallisiert Th_7S_{12} in der hexagonalen Raumgruppe $P6_3/m$ mit den Gitterkonstanten a = b = 1106 pm und c = 399.1 pm. Auf eine ausführliche Diskussion der Struktur wird in der vorliegenden Arbeit verzichtet.

ThS_2 besitzt eine $PbCl_2$-analoge Struktur (1), die im Gegensatz zu den Dichalkogeniden der Lanthaniden nicht zu den Schichtstrukturen gehört, sondern sich am besten mit Koordinationspolyedern und deren räumlicher Anordnung beschreiben läßt (Abb. 2.6.).
Jedes Thoriumatom ist von neun Schwefelatomen in Form eines dreifach überkappten trigonalen Prismas umgeben. Das Metallatom sitzt jedoch nicht genau im Zentrum des Koordinationspolyeders, sondern ist zu einer Prismenseite hin verschoben. Die drei Schwefelatome, die als Kappen fungieren, liegen mit dem Thoriumatom zwar in einer Ebene, doch sind die Abstände zum Metallatom ebenfalls ungleich lang. Zwei Ketten von Prismen, die gegeneinander um a/2 versetzt sind, bauen die Struktur auf. Die Kappen der einen Polyederreihe bilden die Prismen der anderen und umgekehrt.

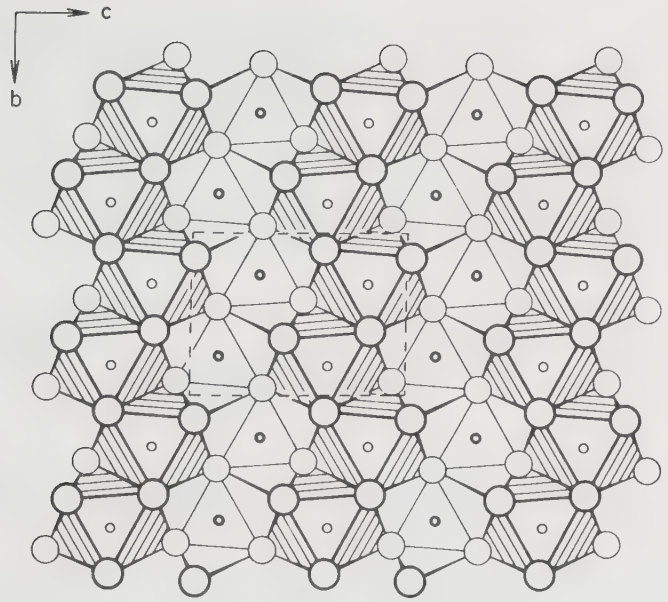


Abbildung 2.6. Projektion der Struktur von ThS_2 auf die (bc)-Ebene

o Th x = 0.25, **o** Th x = 0.75

○ S x = 0.25, ◯ S x = 0.75

Die Verfeinerung der in Tabelle 2.6. angegebenen Ortsparameter ergab für 895 Reflexe einen R-Wert von 0.056. Ellert (50) scheiterte mit seinem Versuch, die Strukturen der orthorhombischen Modifikationen von US_2 und USe_2 zu lösen. Wie eigene Untersuchungen zeigten, dürften im Falle von ß-USe_2 nicht nur die falsch gewählten Atomkoordinaten den schlechten R-Wert der Verfeinerung verursacht haben (siehe Kap. 5.6.).

Die Strukturanalyse der tetragonalen Modifikation von USe_2 anhand von Kristalldaten durch Noel und Le Marouille (51) führte zwar zu einem niedrigen R-Wert, die Ergebnisse der Verfeinerung ließen jedoch noch Fragen unbeantwortet. Gerade das Uranatom, dessen Lage nur teilweise besetzt sein soll, besitzt einen ungewöhnlich hohen Temperaturfaktor. Die Ergebnisse eigener Strukturuntersuchungen sind in Kapitel 5.1. zu finden.

Tabelle 2.6. faßt die Resultate der Röntgenstrukturanalysen zusammen, die an Kristallen von Uran- und Thoriumdiseleniden und -disulfiden durchgeführt wurden.

Tabelle 2.6. Die Ergebnisse der Strukturverfeinerungen mit Kristalldaten von Actinidendisulfiden bzw. -diseleniden

Verbindung	Literatur	Gitterkonstanten	Angaben zur Struktur und Anmerkungen
ThS_2	1	a = 427.3 pm b = 726.7 pm c = 861.5 pm	P mnb ($PbCl_2$) R = 0.056 Z = 4 R_w = 0.053 (895 Reflexe) alle Atome in Lage 4c: Th: x = 0.25 y = 0.24745 z = 0.88018 S(1): x = 0.25 y = 0.8597 z = 0.9302 S(2): x = 0.25 y = 0.9703 z = 0.3338 MoKα-Strahlung (Nickelfilter), Diffraktometer; Absorptionskorrektur.

Tabelle 2.6. (Fortsetzung)

Verbindung	Literatur	Gitterkonstanten	Angaben zur Struktur und Anmerkungen
$US_{1.82}$ (α-US_2)	51	a = 1029.3 pm c = 637.4 pm (c/a = 0.619)	P 4/ncc R = 0.041 Z = 10 R_w = 0.058 (302 Reflexe) U(1): (8f) x = 0.59603 y = 0.40397 z = 0.25 U(2): (4c) x = 0.25 y = 0.25 z = 0.8642 (BP 75.2%) S(1): (16g) x = 0.0406 y = 0.3387 z = 0.119 S(2): (4b) x = 0.75 y = 0.25 z = 0.0 (siehe Anmerkungen zu α-USe_2)
US_2	52	a = 1028 pm c = 632.7 pm (c/a = 0.615)	I 4/mcm R = 0.08 Z = 10 (29 Reflexe) CuKα-Strahlung (Nickelfilter); photometrische Bestimmung der Reflexintensitäten einer 0. Schicht um [001] nach dem Weissenberg-Verfahren, Absorptionskorrektur; Bestimmung der Raumgruppe anhand von Pulverdaten, Verfeinerung des Modells mit den Kristalldaten. Da es sich nur um ein vorläufiges Strukturmodell handelt, wird auf eine Wiedergabe der Atomparameter verzichtet.
β-US_2	50	a = 706 pm b = 847 pm c = 412 pm	P nam ($PbCl_2$) R = 0.148 Z = 4 alle Atome in Lage 4c: U: x = 0.250 y = 0.123 z = 0.25 S(1): x = 0.135 y = 0.071 z = 0.25 S(2): x = 0.032 y = 0.333 z = 0.25 (siehe Anmerkungen zu β-USe_2)

Tabelle 2.6. (Fortsetzung)

Verbindung	Literatur	Gitterkonstanten	Angaben zur Struktur und Anmerkungen
$USe_{1.82}$ (α-USe_2)	51	a = 1076.5 pm c = 660.0 pm (c/a = 0.613)	P 4/ncc R = 0.034 Z = 10 R_w = 0.041 (346 Reflexe) U(1): (8f) x = 0.59536 y = 0.40464 z = 0.25 U(2): (4c) x = 0.25 y = 0.25 z = 0.8635 (BP 74.4 %) Se(1): (16g) x = 0.0405 y = 0.3379 z = 0.1194 Se(2): (4b) x = 0.25 y = 0.75 z = 0.5 MoKα-Strahlung, Diffraktometer, Absorptionskorrektur. Die Temperaturparameter der U(2)-Atome sind auffallend groß, obwohl ihre Lagen nur teilweise besetzt sind.
β-USe_2	50	a = 757 pm b = 897 pm c = 426 pm	P nam ($PbCl_2$) R = 0.19 Z = 4 alle Atome in Lage 4e: U: x = 0.242 y = 0.127 z = 0.25 Se(1): x = 0.137 y = 0.0714 z = 0.25 Se(2): x = 0.031 y = 0.335 z = 0.25 MoKα-Strahlung, photometrische Bestimmung der Reflexintensitäten; keine Absorptionskorrektur. Transformation der Atomkoordinaten mit (001/100/010) in die Aufstellung nach Parthé und Gelato (53) mit a<b<c (P mnb) zeigt, daß die bestimmten Koordinaten den x-, y-, $\bar{z}$-Werten von ThS_2 (1) entsprechen. Das Atom S(1) bzw. Se(1) wird aber mit x-, $\bar{y}$-, $\bar{z}$-Koordinaten angegeben, was zu völlig unsinnigen Anion - Uran - Abständen von 92.5 bzw. 93.8 pm führt.

2.3. Allgemeine Übersicht über die Strukturtypen der Lanthaniden- und Actinidendichalkogenide

Da sich in der Reihe der Lanthaniden bzw. Actiniden die Größe der Ionenradien und die Besetzung der f-Orbitale nur schrittweise und wenig verändert, müßten für viele Dichalkogenide gleiche Strukturen auftreten. Es gibt jedoch nur einige Röntgenstrukturanalysen (1,5,6,7) mit eindeutigen Ergebnissen. Die meisten, in der Regel auf die Interpretation von Pulveraufnahmen zurückzuführenden Strukturvorschläge führten zu eher widersprüchlichen Resultaten.

Für jede Substanz sind allerdings ihre Netzebenenabstände und deren Intensitäten charakteristisch. Der Vergleich der veröffentlichten d-Werte, die als Liniendiagramme dargestellt wurden (Programm ASTM (54)), erlaubt es daher, Verwandschaften bzw. Identität zwischen einzelnen Verbindungen aufzuzeigen, selbst dann, wenn deren genaue Strukturen noch nicht bekannt sind. Waren die Raumgruppe und die Atomlagen einer Substanz bestimmt worden, wurden mit dem Programm Lazy-Pulverix (55) theoretische Linienlagen und Intensitäten berechnet, die einerseits eine Überprüfung des Strukturmodells, andrerseits eine Beurteilung der beobachteten Pulverdaten erlaubten. Die Liniendiagramme der einzelnen Verbindungen und Erläuterungen sind im Anhang in Kapitel 8. zusammengestellt.

In Tabelle 2.7. sind die Strukturtypen, die den Dichalkogeniden der Lanthaniden und Actiniden anhand der d-Werttabellen zugeordnet wurden, aufgelistet. Auf die Probleme, die mit der Deutung der Pulveraufnahmen verbunden sind, wurde bereits am Anfang des Kapitels hingewiesen.

Tabelle 2.7. Allgemeine Übersicht über die Strukturtypen der Lanthaniden- und Actinidendichalkogenide

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
S	B/L	▼B/L	L	L	T/L	T	▼L/▼T T	▼L/▼T T	▼L/▼T T	▼L/▼T T	▼L/▼T	▼L?/▼T	Y ▼L?/▼T	▼T
Se	L	L	L	L	T?	?	T?	E?	E?	E	E/▼A U/U'	E?/▼A?	▼A?	▼A?
Te	A	A	A	A	A?	?	A?	A?	A?	▼A	▼A	▼A	?	▼A

	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm
S	P	?	P?/U_h U_t	?	L?/T?	T?	T?
Se	P	?	P?/U_h U_t	?	A?	A?	A?
Te	?	?	U	A	A	A	A

L $LaSe_2$-Struktur ("kubische Phase")

B ß-LaS_2-Struktur

Y YbS_2-Struktur

T "tetragonale Phase" (Struktur nicht geklärt)

P $PbCl_2$-Struktur

A anti-Fe_2As-Typ

U UTe_2-Struktur

U' monokline Verzerrungsvariante der UTe_2-Struktur

E $ErSe_2$-Struktur (siehe dazu Kap. 5.5.)

U_h hexagonale Phase (Struktur nicht geklärt)

U_t tetragonale Phase (siehe Kap. 5.1.)

? Angabe unter Vorbehalt

▼ dargestellt unter hohem Druck

3. Verzwillingte Kristalle und die Röntgenstrukturanalyse

Bei den Lanthaniden- und Actinidendichalkogeniden tauchte im Zusammenhang mit Röntgenstrukturanalysen anhand von Kristallen immer wieder der Begriff Zwillingsbildung auf. So werden an $LaSe_2$-Kristallen zwei verschiedene Zwillingsgesetze beobachtet (5,6), und die vorhandenen Daten lassen vermuten, daß auch die Ditelluride mit der anti-Fe_2As-Struktur Zwillinge bilden (siehe Kap. 2.2.1.). Im Rahmen der vorliegenden Arbeit stellte sich das Problem der Zwillingsbildung z.B. bei den Strukturuntersuchungen von USe_2, Er_2Se_3 und UTe_3 (Kap. 5.1., 5.4. und 5.7.). 1926 stellte Friedel (56) die wichtigsten Definitionen und Zwillingstypen nach kristallographischen Gesichtspunkten zusammen. Später beschäftigten sich Buerger (57) und andere Autoren (58,59,60) mit den Schwierigkeiten einer Röntgenstrukturanalyse von verzwillingten Kristallen.

Bei einem Zwilling handelt es sich um einen Kristall, in dem zwei oder mehrere homogene Teilbereiche miteinander verwachsen sind, deren Orientierung zueinander durch eine Symmetriebeziehung festgelegt ist. Das Symmetrieelement, das durch das Zwillingsgesetz angegeben wird, darf im Kristallgitter des Einzelindividuums nicht enthalten sein; es entspricht vielmehr einem Element, das in einer höhersymmetrischen Punktgruppe zusätzlich vorhanden ist. Besitzt eine Struktur Gitterkonstanten mit einer besonderen Metrik, so kann durch das Vervielfachen von Achsen aus der Elementarzelle eine "Überzelle" aufgebaut werden, die aufgrund ihrer Translationsperioden eine höhere Symmetrie besitzt. So läßt sich aus einer tetragonalen Elementarzelle mit einem c/a - Verhältnis von 2 eine kubische Struktur mit der Achsenlänge c konstruieren. Die in der "Überzelle" zusätz-

lich vorhandenen Symmetrieelemente können zu Zwillingselementen werden. Es handelt sich dann um die Bildung von Zwillingen höherer Ordnung (63). In Tabelle 3. sind die wichtigsten Definitionen und Merkmale der verschiedenen Zwillingstypen aufgeführt.

Zwillingskristalle zeigen oft einspringende Winkel oder auffällige Formen wie z.B. Kreuze oder sich durchdringende Würfel. Aber sie können auch, was das Aussehen betrifft, von Einkristallen nicht zu unterscheiden sein.
Da sich bei einer Röntgenstrukturanalyse die Beugungsbilder der Einzelindividuen überlagern, treten bei der Bestimmung der Strukturfaktoren, der Raumgruppe und eventuell auch der Gitterkonstanten Fehler auf, wenn der wahre Charakter des Kristalls nicht erkannt wurde.
Pseudomeroedrische Zwillingskristalle sind über Röntgenaufnahmen leicht zu identifizieren, da sich die Reflexe der einzelnen Individuen wegen der Zwillingsschiefe nicht genau überlagern (61) (Tab. 3.). Schwierigkeiten bereiten jedoch meroedrische Zwillinge mit dem Zwillingsindex 1, da sich die reziproken Teilgitter genau decken und so das Bild eines Einkristalls vortäuschen. Jeder beobachtete Reflex setzt sich in Wirklichkeit aus den Reflexen zusammen, die von den Einzelindividuen stammen und normalerweise unterschiedliche Intensitäten besitzen. Ein Strukturmodell, das die Zwillingsbildung nicht berücksichtigt, paßt nur annähernd zu den Meßdaten, und eine Verfeinerung führt z.B. zu einem hohen R-Wert oder zu ungewöhnlich großen Temperaturfaktoren (siehe Kap. 5.1.5.).
Nicht nur die Beugungsmuster von Röntgenstrahlen, sondern auch optische Eigenschaften oder die Form von Ätzfiguren können Hinweise auf eine Zwillingsbildung liefern. Wichtig ist allerdings, eine Untersuchungsmethode mit einem mög-

Tabelle 3. Definitionen und Merkmale von verzwillingten Kristallen nach Friedel (56) bzw. Donnay und Donnay (58)

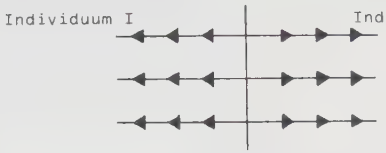
Donnay und Donnay (58)	
TLS - Zwillinge (TLS: twin-lattice symmetry)	TQLS - Zwillinge (TQLS: twin-lattice quasi-symmetry)
	
Die Netzebenen des Kristallgitters setzen sich geradlinig über die Zwillingsgrenze hinweg fort, die Zwillingsschiefe ω beträgt $\omega = 0°$.	Die Netzebenen der Individuen I und II schließen einen Winkel ein, die Zwillingsschiefe ω, wobei ω im Bereich $0° < \omega < 5°$ liegt.
Die Verwachsungsfläche verläuft willkürlich, sehr unregelmäßig.	Die Verwachsungsfläche verläuft parallel zur Zwillingsebene oder enthält die Zwillingsachse.
Durchwachsungszwillinge	Kontaktzwillinge

Tabelle 3. (Fortsetzung)

TLS – Zwillinge		TQLS – Zwillinge	
Friedel (56)		Friedel (56)	
Macles par mériédrie (Meroedrische Zwillinge)[1]	Macles par mériédrie réticulaire (Meroedrische Zwillinge höherer Ordnung)[1]	Macles par pseudo-mériédrie (Pseudomeroedrische Zwillinge)[1]	Macles par pseudo-mériédrie réticulaire (Pseudomeroedr. Zwillinge höherer Ordnung)[1]
Zwillingsindex = 1[2] Röntgenaufnahmen unterscheiden sich nicht von Einkristallaufnahmen. Röntgenstrukturanalyse Solange Friedel's Gesetz gilt, sind Zwillinge mit zentrosymmetrischen Punktgruppen nicht von Einkristallen zu unterscheiden.	Zwillingsindex > 1 Auslöschungsbedingungen sind nicht mit einer Raumgruppe konform.	Zwillingsindex = 1 Die Reflexe auf Röntgenaufnahmen, die senkrecht zur Richtung des Zwillingselements gemacht wurden, spalten auf.	Zwillingsindex > 1 Zusätzlich zu aufspaltenden Reflexen treten ungewöhnliche Auslöschungsbedingungen auf.

1) Niggli (63)

2) Zwillingsindex (64): Verhältnis der Gesamtzahl der Gitterpunkte zur Zahl der Gitterpunkte, die durch die Zwillingsbildung überlagert werden. Ist der Index n, lautet der Anteil der durch die Zwillingsbildung überlagerten Gitterpunkte 1/n.

lichst hohen Auflösungsvermögen einzusetzen. Kann zwischen den Zwillingsdomänen nicht unterschieden werden, entsprechen die beobachteten Eigenschaften einem statistischen Mittelwert.

Die Beschreibung der Symmetrie von verzwillingten Kristallen ist mit Hilfe der Schwarz - Weiß - Gruppen von Shubnikov (62) möglich. Symmetrieelemente, die kristallographische Punkte zwar bezüglich ihrer Lage, nicht jedoch bezüglich ihrer Eigenschaften ineinander überführen, werden entsprechend , z.B. mit " ' ", gekennzeichnet. In einem gemischten Punktgruppensymbol, das die Symmetrie des verzwillingten Kristalls beschreibt, sind zwei Informationen enthalten: die herkömmlichen Elemente geben die Symmetrie des Einzelindividuums wieder, während die markierten den möglichen Zwillingsgesetzen entsprechen. Besitzt das Individuum die Laue - Gruppe 6/m, führt eine Zwillingsbildung nach (100) zur gemischten Punktgruppe 6/m 2'/m' 2'/m', die die Symmetrie des Zwillings widerspiegelt.

4. Präparationsmethoden und Ergebnisse

Die Dichalkogenide der Lanthaniden und Actiniden zersetzen sich bei höheren Temperaturen leicht oder haben, falls sie stabil bleiben, hohe Schmelzpunkte. Eine gute Möglichkeit, von den luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen ohne allzugroßen experimentellen Aufwand Kristalle zu ziehen, bietet eine chemische Transportreaktion (51,65,66) nach Schäfer (67).
Ein Bodenkörper wird über die Reaktion mit einem sogenannten Transportmittel, das als Gas vorliegt, in ein gasförmiges Produkt überführt. An einer anderen Stelle des Systems findet die Rückreaktion statt, bei der der ursprüngliche Bodenkörper sich langsam in Form von Kristallen abscheidet. Die Transportmethode, die bei den eigenen Präparationen angewendet wurde, beruht auf der Diffusion eines Gases in einem Temperaturgefälle. Die Richtung des Transports hängt dabei von den Bildungsenthalpien der einzelnen Verbindungen ab. Die Dichalkogenide der Lanthaniden und Actiniden werden mit Iod oder Brom als Transportmittel von heiß (Temperatur T_2) nach kalt (T_1) befördert:

$$2\,MX_2 + y\,Hal_2 \underset{T_1}{\overset{T_2}{\rightleftharpoons}} 2\,MHal_y + 2\,X_2$$

X: Se, Te
Hal: I, Br
M: Lanthaniden oder Actiniden

4.1. Allgemeines

Da sowohl Edukte wie auch Produkte luft- und feuchtigkeitsempfindlich sind, wurden alle Arbeiten in einem Handschuhkasten (68) unter Argonatmospäre durchgeführt.
Für die Transportreaktionen dienten Quarzampullen mit einer Länge von 10 cm bis 12 cm und einem Innendurchmesser von 1 cm als Reaktionsgefäße. Die Ansätze wurden im Milligramm-Maßstab angesetzt, die Menge an Transportmittel bewegte sich in einem Bereich von 0.010 g bis 0.040 g. Die Ampullen wurden im Vakuum abgeschmolzen, in einen vorgeheizten Ofen gelegt und nach Beendigung der Reaktion in Wasser oder an der Luft abgeschreckt.
Die meisten der dargestellten Verbindungen ließen sich über ihre Röntgenpulveraufnahmen nach dem von Simon für luftempfindliche Substanzen entwickelten Guinier-Verfahren (69) identifizieren ($CuK\alpha_1$-Strahlung, $\lambda = 154.056$ pm). Die Substanzen wurden dazu mit Silicium als innerem Standard verrieben und in Mark-Röhrchen mit 0.3 mm Durchmesser gefüllt, die zugeschmolzen wurden. Detaillierte Angaben zur röntgenographischen Charakterisierung der Produkte sind in Kapitel 5. zu finden.

4.2. Die Darstellung von α-USe_2, β-USe_2, $HoSe_2$ und Er_2Se_3

Aufgrund des hohen Dampfdrucks von Selen scheiterte der Versuch, die Diselenide über eine Transportreaktion aus den Elementen darzustellen. Aus Metallspänen und Selenpulver in den in Tabelle 4.1. angegebenen Mengenverhältnissen wurde daher zunächst ein Rohprodukt präpariert, das dann

Tabelle 4.1. Versuchsbedingungen und Produkte der Transportreaktionen von Seleniden

Zusammensetzung der Edukte	Reaktionsführung			Transport-mittel	Bemerkungen	Produkte
	T_2	T_1	Dauer			
Er : Se = 1 : 2	900°C	-	25 d	I_2	kein Transport, bernsteinfarbige Kristalle	Er_2Se_3
Er : Se = 1 : 2	850°C	ca. 650°C	65 h	$ErCl_3$	hellgelbe Kristalle	Er_2Se_3
Ho : Se = 1 : 2.7	800°C	ca. 700°C	13 d	$HoCl_3$	nur wenige schwarze Kristalle, abgeschnittene Pyramiden; Rückstand Ho_2Se_3	$HoSe_2$
U : Se = 1 : 2	940°C	-	18.5 h	UBr_4	schwarze Kristallsäulen, teils Durchwachsungszwillinge; kein Transport	α-USe_2
U : Se = 1 : 2.1	ca. 940°C	830°C - 730°C	12 h	Br_2/UBr_4	drei Sorten von schwarzen Kristallen: a) verwachsene Säulen b) biegsame Plättchen c) quarzähnliche Kristalle	a) ß-USe_2 b) USe_3 c) "monokline Phase"

als Ausgangsmaterial für die Kristallzucht diente.
Uran lag in Form eines Metallbrockens oder als Späne vor. Um es von der störenden Oxidschicht zu befreien, wurde es nach einer Vorschrift von Weigel (71) mit höchstens 50%iger HNO_3 behandelt, anschließend mit destilliertem Wasser gewaschen und mit Aceton getrocknet.
Da die Holmium- und Erbiumverbindungen bei der Synthese das Quarzglas der Ampullen angriffen, erfolgte ihre Darstellung in Graphittiegeln, die im Vakuum in Quarzampullen eingeschmolzen wurden. Bei der Präparation von USe_2 konnte auf die Verwendung von Tiegeln verzichtet werden.
Die Reaktion zwischen den eingesetzten Metallen und Selen läuft sehr exotherm ab. Deshalb wurde die Ofentemperatur zunächst langsam (100°C/1d) auf 500°C gebracht, und dann auf 800°C erhöht (150°C/1d) und dort zwei bis drei Tage belassen. Die Ampullen wurden erst nach dem Abkühlen aus dem Ofen genommen.

Das Rohprodukt bildete das Ausgangsmaterial für die Transportreaktionen, deren genaue Bedingungen in Tabelle 4.1. genannt werden. Das Ampullenende mit dem Bodenkörper befand sich in der Ofenmitte bei der Temperatur T_2, während sich an der kälteren Stelle der Ampulle, bei T_1, die Kristalle abschieden. Im Falle von α-USe_2 und Er_2Se_3 erfolgte kein Transport von T_2 nach T_1, sondern das Transportmittel wirkte als Mineralisator, die Kristalle wuchsen in der heißen Zone mit der Temperatur T_2.
Die Ergebnisse der Transportversuche von USe_2 waren zunächst verwirrend, da zum einen manchmal nur wenig transportiert wurde, zum anderen Kristalle verschiedener Modifikationen wuchsen. Variationen der Temperatur T_2 um ±50°C beeinflußten die Art der Produkte nicht. Abgesehen von β-USe_2 bildeten sich bei der Temperatur T_1 auch säulen-

förmige oder quarzähnliche Kristalle, von denen zuerst angenommen wurde, es könnte sich um U_3Se_5 (4,73) handeln. U_3Se_5 wird von Moseley et al. (73) als orthorhombisch mit der Raumgruppe P nma und den Gitterkonstanten a = 1243 pm, b = 848 pm und c = 777 pm beschrieben. Ein Test auf dem Diffraktometer (74), bei dem von einem Kristall 15 Reflexe gemessen wurden (AgKα-Strahlung, λ = 56.08 pm), ergab jedoch eine A-zentrierte Zelle mit den Gitterkonstanten a = 1087.0 pm, b = 876.2 pm, c = 1394.3 pm und β = 101.71°. Eine Röntgenstrukturanalyse der Kristalle war aus zeitlichen Gründen nicht mehr möglich. β-USe_2 schien neben USe_3 und der unbekannten monoklinen Phase nur zu entstehen, wenn mit viel Transportmittel gearbeitet wurde. Auffallend ist, daß sich α-USe_2 und β-USe_2 bei den Transportreaktionen nie zugleich bildeten. α-USe_2 trat nur in der Zone mit der hohen Temperatur T_2 auf, während β-USe_2 immer das transportierte Material darstellte. Die gemachten Beobachtungen reichen jedoch nicht aus, gesicherte Regeln für das Entstehen der einzelnen Phasen aufzustellen. Dazu sind systematische Transportversuche z.B. über einen größeren Temperaturbereich oder mit exakt bestimmten Mengen von Transportmittel nötig.

4.3. Die Darstellung der Telluride UTe_2, UTe_3 und ThOTe

Die Präparation der Telluridkristalle erfolgte über Transportreaktionen, bei denen die Elemente als Ausgangsmaterial eingesetzt wurden. Die genauen Versuchsbedingungen und Ergebnisse sind in Tabelle 4.2. zusammengefaßt.

Thorium stand in Form eines Bleches zur Verfügung, das entsprechend zerschnitten wurde. Bei den ersten

Tabelle 4.2. Versuchsbedingungen und Produkte der Transportreaktionen von Telluriden

Einwaage	Reaktionsführung			Transport-mittel	Bemerkungen	Produkte
	T_2	T_1	Dauer			
U : Te = 1 : 3	770°C	ca. 610°C	4 d	$TeBr_4$	schwarze, biegsame Kristallplättchen	UTe_3
U : Te = 1 : 2	900°C	ca. 700°C	1.5 d – 9 d	$TeBr_4$	schwarze, dreieckige Kristallplatten, Quader, Brocken	UTe_2
Th : Te = 1 : 2	1040°C	ca. 740°C	4 d	I_2	schwarze, sargförmige Kristalle	ThOTe
Th : Te = 1 : 2	1040°C	–	17 d	I_2	schwarze Kristallnadeln neben ThOTe-Kristallen und grauem Pulver; kein Transport	ThOTe Th_7Te_{12}

Versuchen, das bis heute noch nicht charakterisierte $ThTe_2$ darzustellen, entstanden nur ThOTe-Kristalle. Nach dem Abschmirgeln der schwarzgrauen Oxidschicht von der Metallfolie und mit einer kürzeren Reaktionszeit bildeten sich neben solchen von ThOTe vor allem nadelförmige Kristalle. Sie wurden bei einem Test auf dem Diffraktometer (74) aufgrund der Gitterkonstanten (a = 1229 pm, c = 454 pm, $\gamma = 120°$), die denen von Th_7S_{12} (49) entsprachen, als Th_7Te_{12} identifiziert. Die Präparation eines Ditellurids von Thorium glückte nicht.
Das Oxidtellurid entstand offensichtlich durch die Reaktion der Thoriumtelluride mit dem Quarzglas der Ampullen. Welches Tiegelmaterial geeignet ist, um solche unerwünschten Produkte zu verhindern, wurde nicht mehr untersucht. Das Arbeiten mit Tiegeln, z.B. aus Graphit, ist vielleicht ein Weg, $ThTe_2$ doch darzustellen.

Uran wurde, wie in Kapitel 4.2. beschrieben, von der störenden Oxidschicht befreit. Pulverfilme des transportierten Materials zeigten nur die Linien von UTe_2, keine von UOTe.
Beim Versuch, UTe_2 aus den Elementen darzustellen, hatte sich stets ein Gemisch aus UOTe und UTe_2 gebildet (9,75). Im ersten Reaktionsschritt waren die Uranspäne, um die Reaktivität des Metalls zu erhöhen, in einem Hydrierungs-Dehydrierungszyklus in feines Pulver überführt worden. Eine Untersuchung von Schäfer und Dohmann (76) über die Reaktionen von Niob mit Quarzglas weist darauf hin, daß Spuren von Wasserstoff für die Bildung von UOTe verantwortlich sein könnten. Wasserstoff transportiert das SiO_2 der Ampullenwände zum Metall, wo die weitere Umsetzung vor sich geht (76):

$$SiO_{2f} + H_{2g} \rightleftharpoons SiO_g + H_2O_g$$

Welche Reaktionen im System $U/Te/H_2/SiO_2$ genau ablaufen, ist nicht geklärt. Da in allen Fällen, in denen Uran hydriert und dehydriert wurde, der Anteil von UOTe im UTe_2 - UOTe - Gemisch sehr hoch war (75), muß Wasserstoff der eigentliche Verursacher der oxidischen Nebenprodukte sein. Bei den Transportreaktionen wurde deshalb auf den Einsatz von Wasserstoff verzichtet.

5. Röntgenographische Charakterisierung der Produkte

Von UTe_2 (9), ThOTe (72) und Er_2Se_3 (77,78) gab es keine Strukturverfeinerungen anhand von Kristalldaten. Aufgrund der Probleme, die mit der Interpretation von Pulverdaten verbunden sein können (siehe Kap. 2.1.), erschien es wichtig, die vorhandenen Ergebnisse, die teils auf der Untersuchung von Pulvern (9,72,78), teils auf Analogieschlüssen (77) beruhen, mit Röntgenstrukturanalysen von Kristallen zu überprüfen.
Die Strukturbestimmung von α-USe_2 wurde noch einmal durchgeführt. An der Richtigkeit der von Noel und Le Marouille vorgeschlagenen Struktur (51) waren Zweifel aufgekommen, da ein ungewöhnlich großer Temperaturfaktor ausgerechnet bei den Uranatomen aufgetreten war, die sich statistisch über eine vierzählige Lage verteilen sollten.
Mit Hilfe von Kristalluntersuchungen gelang es zudem, die Verbindung $HoSe_2$ zu charakterisieren; die über β-USe_2 und UTe_3 zur Verfügung stehenden Daten konnten ergänzt werden.

Die Kristalle wurden, um sie vor dem Einfluß von Luft und

Feuchtigkeit zu schützen, in Mark-Röhrchen (70) mit 0.1 mm Innendurchmesser abgefüllt und die Kapillaren anschließend zugeschmolzen.
Für die Filmaufnahmen standen eine Weissenberg-Kamera (79) mit CuK$\bar{\alpha}$-Strahlung (λ = 154.18 pm), Buerger-Precession-Kameras (80,81) mit CuK$\bar{\alpha}$- und MoK$\bar{\alpha}$-Strahlung (λ = 71.073 pm) und ein "Reciprocal Lattice Explorer" (79) mit MoK$\bar{\alpha}$-Strahlung zur Verfügung. Die Messungen der Reflexintensitäten erfolgten an einem automatischen Vierkreisdiffraktometer PW 1100 (74) mit AgK$\bar{\alpha}$-Strahlung (λ = 56.08 pm).

5.1. Die Strukturbestimmung von α-USe_2

Ein enger Verwandter des von Noel und Le Marouille (51) in der Raumgruppe P 4/ncc beschriebenen α-USe_2 ist unter den AB_2-Strukturen $SrBr_2$ (82), das aber in der Raumgruppe P 4/n kristallisiert. Obwohl aufgrund der unterschiedlichen Symmetrie in den beiden Raumgruppen Positionen unterschiedlicher Zähligkeit besetzt werden, sind die Koordinaten der Atome fast identisch. Abweichungen treten nur für das Metallatom M(2) auf. In der $SrBr_2$-Struktur befindet es sich auf einer zweizähligen Lage, während es in α-USe_2 eine vierzählige besetzt, diese jedoch nur zu 75 Prozent (siehe Tab. 5.1.).

Die Raumgruppen P 4/n und P 4/ncc lassen sich aufgrund ihrer Reflexionsbedingungen eindeutig unterscheiden. Sowohl in P 4/n wie auch in P 4/ncc gibt es nur Reflexe, für die hk0: h + k = 2n und h00: h = 2n erfüllt sind. Zusätzlich gilt für P 4/ncc, daß 0kl-, hhl- und 00l-Reflexe nur dann auftreten, wenn l gerade ist. Die Möglichkeit, die beiden

Raumgruppen zu verwechseln, ist auszuschließen. Trotzdem erschien es wegen der auffälligen Verwandtschaft der Strukturen von $SrBr_2$ und α-USe_2 ratsam, die Verfeinerung von Noel und Le Marouille (51) nachzuvollziehen und dabei die Frage zu klären, ob der hohe Temperaturfaktor

Tabelle 5.1. Atomlagen und -koordinaten von α-USe_2 (51) und $SrBr_2$ (82)

α-USe_2 (51)	$SrBr_2$ (82)
P 4/ncc a = 1076.5 pm, c = 666.0 pm	P 4/n a = 1163.0 pm, c = 714.6 pm
U(1) in Lage 8f: x, $\bar{x}$, 1/4; ... x = 0.59536 $\bar{x}$ = 0.40464	Sr(1) in Lage 8g: x, y, z; ... x = 0.5856 y = 0.3955 z = 0.2476
U(2) in Lage 4c: 1/4, 1/4, z; ... 0.25 0.25 0.8635 0.75 0.75 0.6365 0.75 0.75 0.1365 0.25 0.25 0.3635	Sr(2) in Lage 2c: 1/4, 1/4, z; ... 0.25 0.25 0.8483 0.75 0.75 0.1517
Se(1) in Lage 16g: x, y, z; ... x = 0.0405 y = 0.3379 z = 0.1194 ⋮ 0.1612 ⋮ 0.4595 ⋮ 0.6194 ⋮ ⋮ ⋮	Br(1) und Br(2) in Lage 8g: x, y, z; ... x_1= 0.0428 y_1= 0.3388 z_1= 0.0963 x_2= 0.1531 y_2= 0.4590 z_2= 0.6258
Se(2) in Lage 4b: 1/4, 3/4, 0; ... 1/4, 3/4, 1/2; ...	Br(3) in Lage 2a: 1/4, 3/4, 0; ... Br(4) in Lage 2b: 1/4, 3/4, 1/2; ...

des Uranatoms U(2) tatsächlich durch außergewöhnliche Eigenschaften des Atoms verursacht wird, oder ob vielleicht ein anderer Grund, z.B. eine Zwillingsbildung bei den Kristallen, vorliegt.

5.1.1. Bestimmung der Raumgruppe und Erstellen des ersten Datensatzes

Die Suche nach einem geeigneten α-USe_2-Kristall gestaltete sich schwieriger als erwartet, da die Substanz dazu neigte, Durchwachsungszwillinge zu bilden (Abb. 5.1.). Als

Abbildung 5.1. α-USe_2-Kristalle (Kristallgröße bis 0.5 mm)

Kristall für die Strukturbestimmung wurde eine auf der einen Seite abgeschrägte Säule gewählt, die nach außen keine Anzeichen einer Verzwillingung zeigte.

Buerger-Präzessionsaufnahmen ($\lambda_{MoK\bar{\alpha}}$) der nullten Schicht um [100] und der $h\bar{h}l$-Reflexe mit Belichtungszeiten von 42 h bzw. 119 h zeigten, daß 0kl- und $h\bar{h}l$-Reflexe nur auftreten, wenn l gerade ist. Alle beobachteten Reflexionsbedingungen 0kl, hhl, 00l: l = 2n,

hk0: h + k = 2n und

h00: h = 2n

erfüllten die Kriterien der Raumgruppe P 4/ncc, die für α-USe_2 von Noel und Le Marouille (51) bestimmt worden war.

Nach der Datensammlung am Diffraktometer (74) konnte die Struktur zunächst nicht sinnvoll verfeinert werden, da der hohe lineare Absorptionskoeffizient von 566.8 cm^{-1} die Reflexintensitäten sehr verfälschte. Mit dem Programmsystem SHELX-76 (83) wurden, nachdem die Kristallgröße vermessen und die Flächen indiziert worden waren, die Meßdaten absorptionskorrigiert und anschließend gemittelt. Die wichtigsten Parameter für die Erstellung der Datensätze von α-USe_2 sind in Tabelle 5.2. zusammengefaßt.

5.1.2. Die Verfeinerung des Strukturmodells in der Raumgruppe P 4/ncc

Als Startwerte für die Verfeinerung der α-USe_2-Struktur wurden die von Noel und Le Marouille (51) bestimmten Atomparameter eingesetzt. Nach einigen Rechnungszyklen ergab

Tabelle 5.2. Parameter für die Datensätze von α-USe_2

	Noel und Le Marouille (51)	eigene Arbeit (erste Messung)
Raumgruppe	P 4/ncc	P 4/ncc
Gitterkonstanten	a = 1076.5 pm c = 666.0 pm (c/a = 0.614)	a = 1070.7 pm [1] c = 660.0 pm (c/a = 0.616)
Wellenlänge	71.073 pm ($\lambda_{MoK\bar{\alpha}}$)	55.940 pm ($\lambda_{AgK\bar{\alpha}}$)
Theta-Bereich	2° - 30°	2° - 20°
Vermessener Bereich des reziproken Gitters		ganze Kugel (2° - 16°) hkl, $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ (16° - 20°)
Anzahl der gemessenen Reflexe		3715
Anzahl der beobachteten Reflexe		2735
Dichte [2] [g/cm³]		8.69 ($USe_{2.00}$)
Absorptionskoeffizient μ [cm^{-1}]	4.5 [3]	566.8
R_i [4]		0.0343
Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	346	365
Anzahl der Parameter bei der Verfeinerung	20	20

1) nach Diffraktometermeßdaten

2) berechnet

3) angegeben als μr; "spherical-type absorption corrections"

4) Gütefaktor der Mittelung der absorptionskorrigierten Daten

sich mit isotropen Temperaturfaktoren ein Gütefaktor von R = 0.1220. Die U-Werte der einzelnen Atome sind in Tabelle 5.3. aufgelistet. Das Uranatom U(2) fällt dabei mit einem Temperaturparameter von 620 pm^2, der dem 3.7fachen Wert des U(1)-Atoms entspricht, völlig aus dem Rahmen.

Tabelle 5.3. Isotrope Temperaturfaktoren von α-USe_2 (erster Datensatz)

Atom	U [pm^2]
U(1)	168
U(2)	620
Se(1)	166
Se(2)	188

Der erste Verfeinerungszyklus mit anisotropen Temperaturfaktoren führte zu einem R-Wert von 0.1184. Das U(2)-Atom besaß nach wie vor die größten Temperaturparameter. Die U(i,j)-Werte verkleinerten sich erst, als die vierzählige Lage nicht mehr vollständig besetzt war. In einem zweiten Verfeinerungszyklus wurde der Besetzungsparameter κ des Uranatoms U(2) von 0.25 auf 0.18 verringert, einem Wert, der in etwa den Angaben der französischen Autoren (51) entspricht. Die errechneten Temperaturfaktoren des U(2)-Atoms lagen in der gleichen Größenordnung wie die von Noel und Le Marouille (51) bestimmten Werte. - Der höhere Gütefaktor, der sich bei der Verfeinerung ergeben hat, ist wahrscheinlich auf Extinktionseffekte zurückzuführen, die die Reflexintensitäten verfälschen und bei der angewandten Absorptionskorrektur nicht berücksichtigt werden.
Im dritten und letzten Zyklus wurde der Besetzungspara-

Tabelle 5.4. Atomkoordinaten und thermische Parameter von α-USe_2

Atomkoordinaten und U(i,j)-Werte von α-USe_2 (eigene Ergebnisse, erster Datensatz)

Atom	x	y	z	κ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12} [2]
$R = 0.1184$ [1] $U_{12}Se_{20} \hat{=} USe_{1.67}$										
U(1)	.5942(2)	-.5942(2)	.2500	.5000	161(11)	161(11)	174(15)	5(9)	5(9)	27(11)
U(2)	.2500	.2500	.8575(14)	.2500	585(28)	585(28)	720(52)	0	0	0
Se(1)	.0406(6)	.3375(5)	.1170(9)	1.0000	168(29)	104(27)	218(29)	-6(23)	-36(24)	-36(21)
Se(2)	.2500	.7500	.5000	.2500	154(33)	154(33)	234(60)	0	0	0
$R = 0.0846$ $U_{10.9}Se_{20} \hat{=} USe_{1.84}$										
U(1)	.5941(1)	-.5941(1)	.2500	.5000	194(8)	194(8)	208(10)	11(6)	11(6)	25(8)
U(2)	.2500	.2500	.8566(10)	.1800	348(17)	348(17)	525(34)	0	0	0
Se(1)	.0411(4)	.3376(4)	.1174(6)	1.0000	205(21)	154(20)	234(20)	-5(16)	-25(16)	-33(15)
Se(2)	.2500	.7500	.5000	.2500	187(23)	187(23)	283(43)	0	0	0
$R = 0.0754$ $U_{10.2}Se_{20} \hat{=} USe_{1.96}$										
U(1)	.5941(1)	-.5941(1)	.2500	.5000	213(7)	213(7)	229(9)	12(5)	'12(5)	24(7)
U(2)	.2500	.2500	.8565	.1365(30)	187(18)	187(17)	355(30)	0	0	0
Se(1)	.0409(3)	.3380(3)	.1174(5)	1.0000	224(18)	198(17)	248(17)	-6(14)	-23(14)	-23(13)
Se(2)	.2500	.7500	.5000	.2500	204(20)	204(20)	314(36)	0	0	0

1) $R = \Sigma||F_o| - |F_c||/\Sigma|F_o|$

2) angegeben in pm^2

Tabelle 5.4. (Fortsetzung)

Atomkoordinaten und U(i,j)-Werte[3] von α-USe_2 nach (51)

R = 0.034 $\quad U_{10.98} \hat{=} USe_{1.82}$

Atom	x	y	z	τ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
U(1)	.59536(5)	.40464(5)	.2500	1	105(3)	105(3)	180(4)	6(5)	6(5)	15(3)
U(2)	.2500	.2500	.8635(5)	.744(4)	105(4)	105(4)	684(13)	0	0	0
Se(1)	.0405(2)	.3379(1)	.1194(3)	1	139(13)	89(13)	215(25)	-0(25)	13(25)	-25(13)
Se(2)	.2500	.7500	.5000	1	127(25)	127(25)	177(38)	0	0	0

3) in der Originalliteratur als B(i,j)-Werte angegeben:
$2\pi^2 U(i,j) = 1/4\, B(i,j)$

meter des Uranatoms U(2) zur Verfeinerung freigegeben. Mit einem Endwert $\kappa = 0.1365$ resultierte für α-USe_2 eine Zusammensetzung von $USe_{1.96}$, wobei die vierzählige Lage des U(2)-Atoms ungefähr zur Hälfte besetzt war. Auffallend ist, daß die Temperaturparameter aller Atome in derselben Größenordnung liegen.
Die Ergebnisse der Verfeinerungen sind zusammen mit den von Noel und Le Marouille (51) bestimmten Daten in Tabelle 5.4. zu finden.

5.1.3. Diskussion der Ergebnisse der Strukturverfeinerung in der Raumgruppe P 4/ncc

Der Versuch, die Strukturbestimmung von α-USe_2 nachzuvollziehen, brachte ein Ergebnis, das nur zum Teil mit dem von Noel und Le Marouille (51) identisch ist. Abweichungen treten bei der für α-USe_2 bestimmten Zusammensetzung auf.

Das Verhältnis U/Se von 1 : 1.82, das die französischen Autoren berechnet haben, paßt zu den Veröffentlichungen, in denen α-USe_2 als $USe_{1.88}$ oder $USe_{1.90-2.00}$ beschrieben wird (4,84,85). Die Angaben stützen sich auf chemische Analysen (84,85) oder auf Pulveraufnahmen, die von Ansätzen mit unterschiedlichem Urangehalt gemacht wurden (4). - Auf die Probleme, die mit diesen Untersuchungsmethoden verbunden sind, wurde in den Kapiteln 1 und 2.1. hingewiesen.
Wie aus Tabelle 5.4. zu ersehen, besitzt der ausgewählte Kristall eine Zusammensetzung von $U_{10.2}Se_{20}$ ($USe_{1.96}$). Unter Berücksichtigung der möglichen Rechengenauigkeit ist anzunehmen, daß das Verhältnis U/Se wahrscheinlich der

Stöchiometrie 1 : 2 entspricht, wie auch von Khodadad (86) angegeben wird.

Unter der Prämisse, daß α-USe_2 eine Zusammensetzung von $USe_{2.00}$ aufweist, stellt sich die Frage, ob die Raumgruppe P 4/ncc eine sinnvolle Beschreibung der Struktur ermöglicht. Bei zehn Uranatomen kann eine der Lagen 8f oder 4c nicht vollständig besetzt werden. Aufgrund des hohen Temperaturfaktors bei der Verfeinerung muß es die Lage 4c sein, über die sich zwei Uranatome statistisch verteilen. In der Raumgruppe P 4/n, in der $SrBr_2$ mit ähnlichen Ortsparametern kristallisiert (Tab. 5.1.), wäre es möglich, dem U(2)-Atom eine zweizählige Position zuzuordnen.

Tabelle 5.5. Gemittelte Intensitäten ausgewählter 0kl- und hk0-Reflexe ($\bar{I}$) und des Untergrundes ($\bar{I}_u$)

hkl	$\bar{I}_u$	$\bar{I}$	ΔI [3]
[1] 051	93	119	26
041	97	109	12
031	140	164	24
021	161	187	26
011	196	223	27
001	200	224	24
[2] 140	89	99	10
120	145	162	17
160	58	56	-2
230	113	113	0

1) gemittelt aus 0kl-, 0$\bar{k}$l-, h0l-, $\bar{h}$0l-Reflexen

2) gemittelt aus hk0-, h$\bar{k}$0-, kh0-, $\bar{k}$h0-, Reflexen

3) $\Delta I = \bar{I} - \bar{I}_u$

Die Reflexionsbedingungen der Raumgruppe P 4/ncc werden auf den Kristallaufnahmen jedoch erfüllt. Dort befinden sich nur Okl- und hhl-Reflexe mit geradem l-Index, während bei P 4/n auch solche mit $l = 2n + 1$ auftreten. Die Diffraktometerdaten zeigen allerdings, daß bei einigen der in Frage kommenden Reflexe der Unterschied zwischen der Reflexintensität und dem Untergrund relativ groß ist. Die gemittelten Werte einiger Okl-Reflexe sind in Tabelle 5.5. aufgelistet, zum Vergleich mit den Daten von hk0-Reflexen, die nach der Bedingung $h + k = 2n + 1$ ausgelöscht sind. Da die Intensitäten der Okl-Reflexe sehr schwach sind, ist es aber nicht möglich zu entscheiden, ob die Reflexionsbedingungen der Raumgruppe P 4/ncc eingehalten werden.

Die Zusammensetzung der α-USe_2-Kristalle wurde nicht mit einer Analyse überprüft. Das berechnete Verhältnis U/Se von 1 : 2 könnte demnach auch ein Artefakt des zunächst sehr großen Temperaturfaktors des U(2)-Atoms sein (siehe Tab. 5.4.). Möglicherweise wird der hohe thermische Parameter tatsächlich von ungewöhnlichen Eigenschaften des Atoms verursacht. Noel und Le Marouille (51) postulieren aufgrund des großen U(3,3)-Wertes für das U(2)-Atom eine gewisse Beweglichkeit parallel zur c-Achse. Untersuchungen der ionischen Leitfähigkeit von α-USe_2, die die These der französischen Autoren bestätigen könnten, wurden nicht durchgeführt (vgl. (87)).
Außerordentlich große Temperaturfaktoren treten auch dann auf, wenn ein Strukturmodell, das eine Zwillingsbildung nicht berücksichtigt, anhand eines Datensatzes verfeinert wird, der von einem Zwilling stammt (siehe Kap. 5.1.5.). Der untersuchte Kristall besitzt zwar das Aussehen eines Einkristalls, α-USe_2 neigt aber dazu, Durchwachsungszwillinge zu bilden (Abb. 5.1.).

Filmaufnahmen von verzwillingten Kristallen setzen sich aus den Beugungsmustern der Einzelindividuen zusammen. Die Präzessionsaufnahmen des α-USe_2-Kristalls zeigen weder aufspaltende Reflexe noch solche, die die Symmetrie und die Auslöschungsbedingungen der Raumgruppe P 4/ncc verletzen. Falls es sich bei dem untersuchten Kristall nicht um einen Einkristall handelt, kann es nur ein meroedrischer Zwilling mit der Laue - Gruppe 4/mmm und dem Zwillingsindex 1 sein. Als Zwillingselemente kommen nur solche Symmetrieelemente in Frage, die nicht zur Punktgruppe des Einzelindividuums gehören. Da der Kristall mit 4/mmm eine holoedrische Punktgruppe aufweist, müßte die unverzwillingte Struktur zur Laue - Klasse 4/m gehören (siehe Kap. 3.).

Das in P 4/ncc verfeinerte Strukturmodell von α-USe_2 würde im Falle einer Zwillingsbildung das Rohkonzept der eigentlichen Struktur darstellen. Da die Atomkoordinaten von α-USe_2 mit denen von $SrBr_2$ fast identisch sind, bietet sich die $SrBr_2$-Struktur mit der Raumgruppe P 4/n als Lösung an. Geht man aber davon aus, daß sich bei der röntgenographischen Untersuchung eines verzwillingten Kristalls die Beugungsmuster der einzelnen Individuen überlagern, taucht ein Widerspruch auf. Während nach den Bedingungen der Raumgruppe P 4/n auch die hhl- und 0kl-Reflexe mit ungeradem l-Index erscheinen müssen, sind sie auf den Filmaufnahmen des α-USe_2-Kristalls ausgelöscht. Das Modell einer meroedrischen Zwillingsbildung wäre nur dann richtig, wenn die Zwillingsdomänen so klein sind, daß das Auflösungsvermögen der Röntgenstrahlung nicht mehr ausreicht, um zwischen den verschiedenen Individuen unterscheiden zu können.

Mit den vorhandenen Daten war nicht zu klären, ob α-USe_2 eine Struktur mit der Raumgruppe P 4/ncc aufweist, in der

eine der beiden Atomlagen von Uran nur teilweise besetzt wird, oder ob die Substanz im $SrBr_2$-Typ mit der Raumgruppe P 4/n kristallisiert und dabei innerhalb der Kohärenzlänge der Röntgenstrahlung verzwillingt.
Sollte der Kristall tatsächlich aus winzigen Zwillingsdomänen bestehen, könnten beim Tempern der Substanz einzelne Bereiche auf Kosten der Nachbargebiete wachsen. Sind die Zwillingsindividuen dann ausreichend groß, dürften zwischen den reflektierten Röntgenstrahlen keine Interferenzerscheinungen mehr auftreten, und die Reflexionsbedingungen der Raumgruppe P 4/ncc werden vielleicht nicht mehr erfüllt.
Das Beugungsmuster könnte sich aber auch dann ändern, wenn sich die Uranatome U(2) nicht mehr statistisch über die vierzählige Lage verteilen, sondern nur bestimmte Positionen besetzen. Bei der von Noel und Le Marouille (51) errechneten Dreiviertelbesetzung dürfte ein Ordnungsprozeß keine Auswirkungen haben. Sind jedoch nur zwei U(2)-Atome vorhanden, könnten sie die Plätze der M(2)-Atome in der $SrBr_2$-Struktur einnehmen. Falls sie zusätzlich die Anordnung der Nachbaratome beeinflussen, könnte sich die Symmetrie der Struktur - gegenüber der ursprünglichen Raumgruppe P 4/ncc - verändern.

5.1.4. Bestimmung der Raumgruppe des getemperten Kristalls und Erstellen des zweiten Datensatzes

Der Kristall, mit dem zunächst die Raumgruppe P 4/ncc bestimmt worden war, wurde zusammen mit großen und kleinen Brocken von α-USe_2 in ein Mark-Röhrchen aus Quarzglas (70) eingeschmolzen, um ihn zu tempern. Da eine Zersetzung durch den Verlust von Selen vermieden werden sollte, wurde die

Kapillare so in einen Ofen gelegt, daß sich das zusätzliche Material bei einer Temperatur von 600°C befand, der Kristall dagegen bei 500°C. Als nach 46 Tagen der Versuch beendet wurde, hatte sich das Aussehen des Kristalls nicht verändert.

Die Präzessionsaufnahmen der 0kl- und hhl-Reflexe wurden mit Belichtungszeiten von 42 h bzw. 63 h wiederholt. Die Auslöschungsbedingungen der Raumgruppe P 4/ncc waren aber nicht mehr erfüllt, da auch für ungerade l-Indices 0kl- und hhl-Reflexe auftraten - wenngleich nur mit schwacher Intensität. Die bleibenden Reflexionsbedingungen (h00: h = 2n und hk0: h + k = 2n) entsprachen den Kriterien der Raumgruppe P 4/n. Anzeichen für eine Zwillingsbildung waren auf den Aufnahmen nicht zu erkennen.

Die wichtigsten Parameter für die Messung der Reflexintensitäten am Diffraktometer (74) und für die anschließende Strukturverfeinerung sind in Tabelle 5.6. zusammengefaßt. Vor der Mittelung wurde der Datensatz noch mit Hilfe der bereits bekannten Kristallgröße und den Flächenindizierungen absorptionskorrigiert (Programmsystem SHELX-76 (83)).

5.1.5. Die Verfeinerung der Struktur mit der Raumgruppe P 4/n

Der erste Datensatz von α-USe_2 war in der Raumgruppe P 4/ncc mit einem Modell verfeinert worden, das der Struktur von $SrBr_2$ ähnlich ist. Da nach dem Tempern die Reflexionsbedingungen denen der Raumgruppe P 4/n entsprachen, wurde mit einem Teil des Datensatzes versucht, eine Verfeinerung der α-USe_2-Struktur durchzuführen, für die die Ortsparame-

Tabelle 5.6. Parameter für den zweiten Datensatz von α-USe_2

Raumgruppe	P 4/n
Gitterkonstanten	a = 1070.3 (2) pm [1)] c = 659.9 (3) pm (c/a = 0.617)
Wellenlänge	55.99 pm ($\lambda_{AgK\bar{\alpha}}$)
Theta-Bereich	2° - 23°
Vermessener Bereich des reziproken Gitters	hkl, $\bar{h}\bar{k}$l, h$\bar{k}\bar{l}$, $\bar{h}$k$\bar{l}$
Anzahl der gemessenen Reflexe	4478
Anzahl der beobachteten Reflexe	3864
Dichte [2)] [g/cm³]	8.69
Absorptionskoeffizient μ [cm^{-1}]	566.8
R_i [3)]	0.1181
Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	946
Anzahl der Parameter bei der Verfeinerung	37

1) mit dem Programm Giver (88) anhand von 25 vom Diffraktometer gemessenen Reflexen verfeinert

2) berechnet

3) Gütefaktor der Mittelung der absorptionskorrigierten Daten

ter von $SrBr_2$ (82) als Startwerte dienten. Dabei wurde angenommen, daß die beiden U(2)-Atome die Lage 4c (P 4/ncc) zunächst statistisch besetzt und sich dann während des Temperns umgeordnet hatten. Neben der $SrBr_2$-analogen Strukturvariante schien es noch eine zweite zu geben, in der die M(2)-Positionen der Atomlage 4c besetzt sind, die im $SrBr_2$-Typ nicht berücksichtigt werden.

Die Symmetrieelemente der Raumgruppe P 4/n von $SrBr_2$ haben eine "Eigensymmetrie", die mit der sogenannten Cheshire - Gruppe - für P 4/n die Raumgruppe P 4/mmm - beschrieben wird (89). Für die Atomkoordinaten ergeben sich über die Cheshire - Gruppe insgesamt acht verschiedene, aber äquivalente Koordinatensätze, die sich über Achsentransformationen und Ursprungsverschiebungen ineinander überführen lassen.
Die Atomparameter der scheinbar möglichen zweiten Ordnungsvariante entsprechen nur einer anderen Aufstellung der Elementarzelle. Die tetragonalen Achsen werden vertauscht, die Richtung der c-Achse wird umgedreht, um im Rechtshandsystem zu bleiben, und anschließend der Ursprung um 1/2, 1/2, 1/2 verschoben. Die transformierten Ortsparameter der Metallatome sind mit den von Smeggil und Eick für $SrBr_2$ bestimmten Werten (82) in Tabelle 5.7. aufgeführt. Obwohl sich die zwei Koordinatensätze bei den Angaben für das Atom Sr(2) drastisch unterscheiden, beschreiben sie doch keine unterschiedlichen Strukturen. Sie lassen sich mit einer Symmetrieoperation der Cheshire-Gruppe P 4/mmm voneinander ableiten. Welche Parametergruppe sich anhand von Kristalldaten verfeinern läßt, hängt von der Orientierung der Achsen ab, die der Diffraktometermessung zugrundeliegt.

Tabelle 5.7. Ortsparameter der Metallatome zweier nach der Cheshire - Symmetrie möglichen Aufstellungen der $SrBr_2$-Struktur (x-, y-, z-Werte nach (82))

Atom	x	y	z	x'	y'	z' [1)]
Sr(1)	.1045	.5856	.2476	.0856	.6045	.2524
	.9144	.1045	.2476	.6045	.4144	.2524
	.3955	.9144	.2476	.4144	.8955	.2524
	.5856	.3955	.2476	.8955	.0856	.2524
	.8955	.4144	.7524	.9144	.3955	.7476
	.0856	.8955	.7524	.3955	.5856	.7476
	.6045	.0856	.7524	.5856	.1045	.7476
	.4144	.6045	.7524	.1045	.9144	.7476
Sr(2)	.2500	.2500	.8483	.7500	.7500	.6517
	.7500	.7500	.1517	.2500	.2500	.3483

1) $$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 1/2 \\ 1 & 0 & 0 & 1/2 \\ 0 & 0 & -1 & 1/2 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \\ 1 \end{pmatrix}$$

Die sehr hohen R-Werte von 0.1930 und 0.1808, die sich für die Verfeinerungen der beiden möglichen Aufstellungen ergaben, zeigten, daß sich die Struktur von α-USe_2 mit den Atomkoordinaten von $SrBr_2$ nicht völlig korrekt beschreiben läßt. Erst die Berechnungen mit einem Modell, das die beiden theoretisch besetzbaren Lagen des U(2)-Atoms enthielt, brachten niedrigere Gütefaktoren. Die Anordnung der Atome entsprach im Grunde der in der Raumgruppe P 4/ncc, die aber nach den beobachteten Reflexionsbedingungen nicht er-

füllt ist. Als Erklärung kam nur die Möglichkeit in Betracht, daß der für die Berechnungen verwendete Datensatz von einem Kristall stammt, der die beiden, nach der Cheshire - Symmetrie möglichen Aufstellungen der Struktur in sich vereint. Da auf den Röntgenaufnahmen keine Aufspaltungen von Reflexen zu sehen waren, konnte es sich nur um einen meroedrisch verzwillingten Kristall handeln. Als Zwillingselemente kamen allein die Symmetrieelemente in Frage, die in der Punktgruppe 4/m der Struktur nicht vor-

Tabelle 5.8. Ergebnisse von Verfeinerungen mit Hilfe des zweiten Datensatzes von α-USe_2

z-Parameter der Lage 2c, (1/4,1/4,z)	R-Wert	Bemerkungen
U(2): z = 0.862	0.1930	98 Reflexe; Temperaturfaktor von U(2) ist sehr groß
U(2): z = 0.362	0.1808	98 Reflexe; Temperaturfaktor von U(2) ist sehr groß
U(2): z = 0.354 U(3): z = 0.859	0.1269	98 Reflexe; Temperaturfaktor von U(3) ist fast 0; Atomlagen von U(2) und U(3) sind nur zur Hälfte besetzt
U(2): z = 0.859	0.0622	174 Reflexe; Verfeinerung unter Berücksichtigung der Zwillingsbildung; Zwillingsverhältnis 1:1

Tabelle 5.9. Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren von α-USe_2 (P 4/n)

Atom	x	y	z	κ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23} [3]
U(1)	.59201(14)	.40398(14)	.24977(25)	1.0000	244(7)	254(8)	250(4)	14(4)	15(6)	9(6)
U(2)	.2500	.2500	.85809(42)	.2485(22) [1]	206(7)	206(7)	344(13)	0	0	0
Se(1)	.04123(44)	.33812(44)	.11300(54)	1.0000	275(22)	239(20)	243(24)	-24(18)	-14(16)	25(17)
Se(2)	.46042(46)	.33855(46)	.61912(62)	1.0000	283(22)	266(21)	303(26)	-8(19)	33(19)	7(18)
Se(3)	.2500	.7500	.0000	.2500	267(20)	267(20)	201(30)	0	0	0
Se(4)	.2500	.7500	.5000	.2500	257(20)	257(20)	296(34)	0	0	0

Zwillingsverhältnis: 1 : 1.138(23)

$R = 0.0685$, $R_w = 0.0530$ [2]

1) $U_{9.988}Se_{20} \hat{=} USe_{2.002}$

2) $R_w = \left| \frac{\Sigma\omega(|F_o| - |F_c|)^2}{\Sigma\omega|F_o|^2} \right|^{\frac{1}{2}}$; $\omega = \frac{1}{\sigma^2}$

3) angegeben in pm^2

handen sind, aber zur Laue - Klase 4/mmm des Zwillings gehören (siehe Kap. 3.).
Mit dem Programm SFLS (90) können Berechnungen an Datensätzen von Zwillingen oder Drillingen durchgeführt werden, sofern das Zwillingsgesetz bekannt ist. Mit der Transformationsmatrix (010/100/00$\bar{1}$), über die die hkl-Indices der beiden Individuen miteinander verbunden sind, gelang es schließlich, die Struktur mit einem Teil der Reflexe zu verfeinern, ohne daß bei den Temperaturfaktoren der Atome ungewöhnliche Werte auftraten (siehe Tab. 5.8.).

Die Ergebnisse der Verfeinerung des gesamten Datensatzes sind der Tabelle 5.9. zu entnehmen. Für die Volumenanteile der Individuen berechnete sich ein Verhältnis von 1 : 1.138. Nachdem alle Parameter, u.a. auch ein empirischer Faktor für Extinktion, festlagen, erfolgte zum Schluß die Freigabe des Besetzungsparameters κ des Atoms U(2). Als Formeleinheit ergab sich $U_{9.988}Se_{20}$, was im Rahmen der möglichen Genauigkeit einer stöchiometrischen Zusammensetzung von α-USe_2 gleichkommt.

5.1.6. Beschreibung der Struktur und Diskussion der Ergebnisse

α-USe_2 kristallisiert wie $SrBr_2$ in der Raumgruppe P 4/n. Hauptmerkmale der Struktur sind zwei verschiedene Stränge von Koordinationspolyedern, die parallel zur c-Achse verlaufen und von denen sich jeweils zwei in der Elementarzelle diagonal gegenüberstehen (Abb. 5.2.). Die eine Reihe wird von quadratischen Antiprismen aus Se(1)- und Se(2)-Atomen gebildet, wobei sich längs zur c-Achse nur in jedem

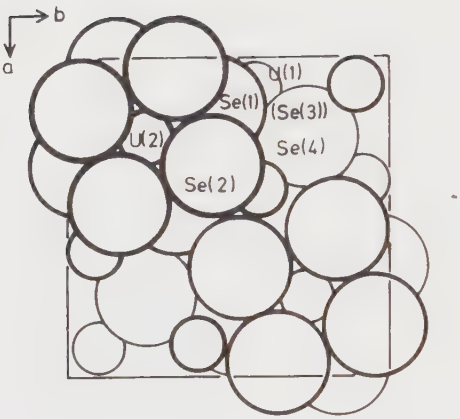


Abbildung 5.2. Projektion der α-USe_2-Struktur auf die (001)-Ebene nach (82)

zweiten Polyeder ein Uranatom befindet. Die USe_8-Antiprismen liegen in der Elementarzelle nicht auf gleicher Höhe, sondern sind in c-Richtung gegeneinander versetzt. Die andere Reihe charakteristischer Koordinationspolyeder wird von den Se(3)- bzw. Se(4)- und den U(1)-Atomen aufgebaut und besteht aus kantenverknüpften U_4Se-Tetraedern.

Nicht nur die Anordnung der Selenatome um das U(1)-Atom, sondern auch die um das U(2)-Atom läßt sich - obwohl nur näherungsweise - als quadratisches Antiprisma beschreiben. In Abbildung 5.3., in der die Verknüpfung der Koordinationspolyeder in einer Schicht parallel zur (ab)-Ebene dargestellt ist, erkennt man, daß jedes zweite Zentralatom fehlt. In Richtung der c-Achse werden die Leerstellen so verteilt, daß sich über jedem "unbesetzten" Prisma ein "besetztes " befindet und umgekehrt. Der Aufbau der α-USe_2-Struktur entspricht dem von CaF_2, allerdings

bilden die Selenatome als Koordinationspolyeder keine Kuben, sondern quadratische Antiprismen.

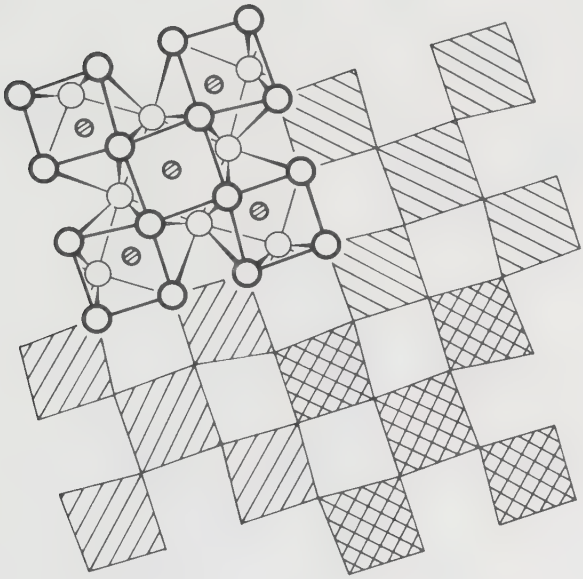


Abbildung 5.3. Schicht aus quadratischen Antiprismen in der Struktur von α-USe_2, projiziert auf die (ab)-Ebene, nach (89)

In Tabelle 5.10. sind einige Atomabstände, die in der Struktur von α-USe_2 auftreten, zusammengefaßt. Die kürzesten Selen - Selen - Bindungen betragen 330.0 pm. Sie sind

Tabelle 5.10. Interatomare Abstände [pm] von α-USe_2 (die Berechnung erfolgte mit dem Programm Crystan (140))

U(1) - U(1)	435.6(2)	Se(1) - Se(1)	343.0(7) 2x
- U(2)	413.3(2) 2x	- Se(1)	387.4(6)
		- Se(2)	353.3(6)
U(1) - Se(1)	290.7(4)	- Se(3)	334.1(5)
- Se(1)	292.3(5)		
- Se(1)	309.2(5)	Se(2) - Se(2)	345.6(7) 2x
- Se(2)	290.1(5)	- Se(2)	389.0(7)
- Se(2)	294.2(5)	- Se(4)	333.5(5)
- Se(2)	313.3(5)		
- Se(3)	288.0(2)	Se(3) - Se(4)	330.0(0) 2x
- Se(4)	288.1(2)	- Se(2)	410.1(5) 4x
U(2) - Se(2)	290.8(5) 4x	Se(4) - Se(1)	413.9(4) 4x
- Se(1)	295.2(5) 4x		

damit bei weitem länger als die in $LaSe_2$ gefundenen Werte von 245.2 pm (5). Da nach Shannon (31) das Se^{2-}-Ion einen Radius CR von 184 pm besitzt, sind die Selenatome von α-USe_2 eher ionogen als kovalent aneinander gebunden.

Der zweite Datensatz von α-USe_2 ließ sich erst mit zufriedenstellenden Ergebnissen verfeinern, als bei den Berechnungen eine Zwillingsbildung berücksichtigt wurde. Da sich die gemessenen Reflexintensitäten aus den Beiträgen zweier zueinander fest orientierter Strukturen addieren, kann das $SrBr_2$-analoge Modell die tatsächlichen Verhältnisse nur annähernd beschreiben. Unsinnige Temperaturfaktoren und hohe R-Werte sind die Folge.
Der untersuchte α-USe_2-Kristall hat als Zwillingselement

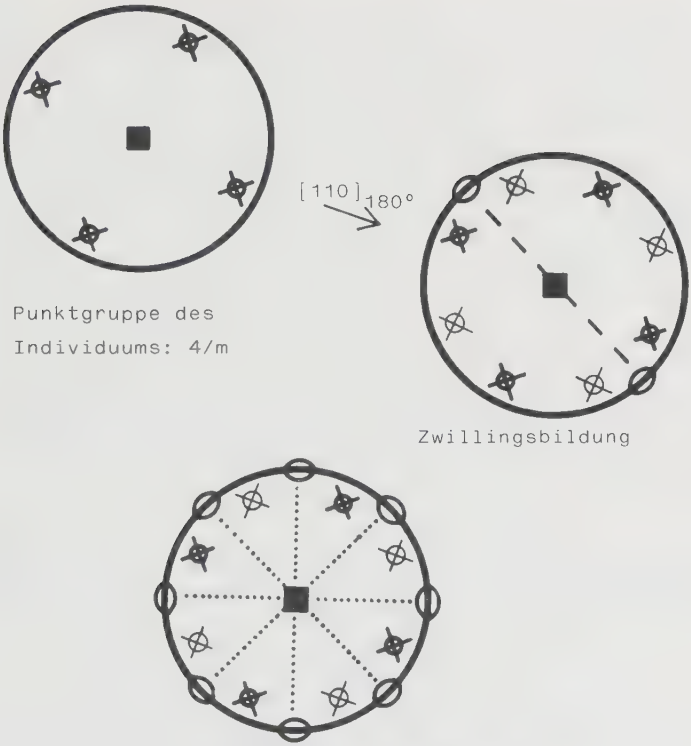
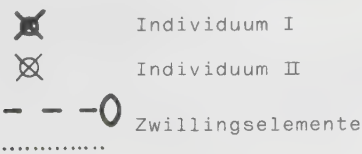


Abbildung 5.4. Die Zwillingsbildung von α-USe_2, dargestellt in einer stereographischen Projektion



eine Achse parallel zur [110]-Richtung, an der über eine Drehung um 180° ein Individuum ins andere überführt wird (dargestellt mit dem Symbol $[110]_{180°}$). Da auf den Röntgenaufnahmen keine Aufspaltungen von Reflexen zu beobachten sind, überlagern sich die Beugungsmuster perfekt - der Kristall gehört zu den meroedrischen Zwillingen mit dem Zwillingsindex 1 (siehe Kap. 3.).
Für die Struktur von α-USe_2, die die Punktgruppe 4/m besitzt, kommen als Zwillingselemente nur die zusätzlichen Symmetrieelemente der holoedrischen Punktgruppe 4/mmm in Frage. Mit der zweizähligen Achse in [110]-Richtung, die nicht zur Raumgruppe P 4/n gehört, ergibt sich für den verzwillingten Kristall die Punktgruppe 4/m 2'/m' 2'/m', die in Abbildung 5.4. in einer stereographischen Projektion dargestellt ist.

Die Verfeinerung des Zwillingsmodells von α-USe_2 zeigte, daß keines der Atome ungewöhnliche Temperatur- oder Beset-

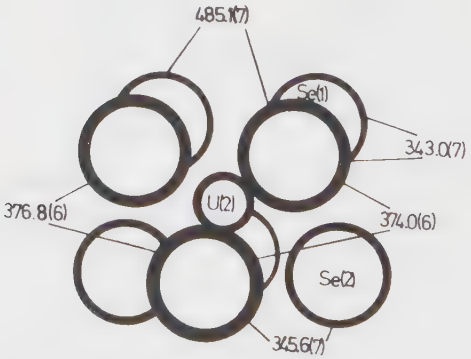


Abbildung 5.5. Skizze des quadratischen Antiprismas aus Selenatomen um das Uranatom U(2) mit den Bindungslängen in pm

zungsparameter aufweist. Die leichte Dehnung des thermischen Ellipsoids des Uranatoms U(2) in Richtung der c-Achse dürfte geometrische Gründe haben. Das U(2)-Atom befindet sich in einem quadratischen Antiprisma aus Selenatomen (Abb. 5.5.). Die seitliche Bewegungsfreiheit des Zentralatoms wird durch die enge Packung der Selenvierecke stark eingeschränkt, während die Lücke zwischen den Anionen der Boden- bzw. Deckfläche des Prismas freien Raum bietet.

Im Rahmen der möglichen Rechengenauigkeit kann angenommen werden, daß der untersuchte α-USe_2-Kristall eine stöchiometrische Zusammensetzung besitzt. Schon die Verfeinerung des Strukturmodells in der Raumgruppe P 4/ncc mit dem Datensatz, der vor dem Tempern des Kristalls erstellt wurde, zeigte, daß das U/Se - Verhältnis 1 : 2 beträgt.
Die von den französischen Autoren bestimmte Zusammensetzung $U_{11}Se_{20}$ könnte ein Artefakt der Verfeinerungsprozedur sein. Ausschlaggebend für den angegebenen Wert ist der Besetzungsparameter des Uranatoms U(2), das bei dem Strukturvorschlag von Noel und Le Marouille (51) überhaupt eine Sonderstellung einnimmt. Es besitzt ein thermisches Ellipsoid, das in c-Richtung extrem gedehnt ist und weist mit 333 pm ungewöhnlich kurze Abstände zu den nächsten Urannachbarn auf. Bei den eigenen Berechnungen stellte sich jedoch heraus, daß der U(3,3)-Wert des Uranatoms U(2) eng an den Besetzungsparameter gekoppelt ist. Der im Endstadium der Verfeinerung bestimmte anisotrope Temperaturfaktor entspricht in etwa dem des U(1)-Atoms.

Die Datensätze für die Verfeinerungen der Strukturmodelle in den Raumgruppen P 4/ncc und P 4/n stammen von ein und demselben Kristall. Während des Temperns bei 500°C verän-

derte sich die Anordnung der Atome derart, daß die Reflexionsbedingungen der Raumgruppe P 4/ncc nicht mehr erfüllt waren, sondern nur noch diejenigen von P 4/n.
Bei der Diskussion der $SrBr_2$-Struktur schlagen Smeggil und Eick (82) vor, daß es eine Hochtemperaturmodifikation geben könnte, in der die mit Metallatomen besetzten und die leeren Antiprismen der Anionen strukturell identisch sind. Das Strukturmodell in der Raumgruppe P 4/ncc entspricht de facto dieser postulierten Hochtemperaturform, da in allen quadratischen Antiprismen gleiche Abstände vorliegen.

Mit der Raumgruppe P 4/ncc läßt sich die stöchiometrische Zusammensetzung von α-USe_2 aber nur dann wiedergeben, wenn die vierzählige Lage des U(2)-Atoms zur Hälfte nicht besetzt wird. Es ist anzunehmen, daß sich die Atome so über die vier möglichen Positionen verteilen, wie es für sie elektrostatisch am günstigsten ist, und sich deshalb nur in jedem zweiten quadratischen Antiprisma ein Zentralatom befindet. Die Ähnlichkeit mit der Struktur von $SrBr_2$ ist zwar verblüffend, die Auslöschungsbedingungen der Raumgruppe P 4/ncc werden jedoch erfüllt.

Bei der Untersuchung von Kristallen ist die Entdeckung von Zwillingen nur dann möglich, wenn mit der angewandten Methode zwischen den Individuen unterschieden werden kann. Ist das nicht der Fall, ergibt sich für die bestimmte Eigenschaft ein statistischer Mittelwert (56).
Vergleicht man die beobachteten und berechneten Strukturfaktoren der Okl-, hhl- und 00l-Reflexe (für $l = 1, 3$) miteinander, so fällt auf, daß die beobachteten Werte fast ausnahmslos kleiner als die theoretischen sind (Tab. 5.11.). Die genannten Reflexe waren bei der ersten Messung ausgelöscht. Die Differenz zwischen den Strukturfaktoren zeigt, daß die Intensitäten der Okl-, hhl- und 00l-Reflexe zwar

Tabelle 5.11. Vergleich zwischen einigen beobachteten und berechneten Strukturfaktoren von α-USe_2 (zweite Messung)

h k l	F_{ob}	F_{calc}	h k l	F_{ob}	F_{calc}
0 0 1	131.70	148.83	0 11 1	92.45	102.50
0 1 1	139.79	161.89	0 12 1	34.81	48.07
1 1 1	113.88	136.55	0 13 1	47.37	49.18
0 2 1	103.00	128.40	0 14 1	46.61	35.40
2 2 1	91.62	120.02	0 0 3	101.24	124.73
0 3 1	116.09	142.14	0 1 3	53.87	66.18
3 3 1	89.93	107.41	1 1 3	118.05	141.19
0 4 1	84.10	108.93	0 2 3	123.72	140.64
4 4 1	72.85	95.82	2 2 3	127.12	140.63
0 5 1	145.41	166.67	0 3 3	65.31	80.99
5 5 1	56.82	76.69	3 3 3	93.12	120.40
0 6 1	74.11	94.01	0 4 3	93.55	120.91
6 6 1	58.51	65.01	4 4 3	105.00	115.80
0 7 1	55.95	78.34	0 5 3	44.37	24.81
7 7 1	60.15	65.70	5 5 3	86.02	107.85
0 8 1	52.86	67.01	0 6 3	106.96	118.97
8 8 1	43.59	57.43	6 6 3	58.11	78.27
0 9 1	50.51	60.65	0 7 3	74.38	82.54
9 9 1	36.35	45.19	7 7 3	50.24	69.07
0 10 1	53.05	66.17	0 8 3	77.37	84.82
10 10 1	43.38	35.66	8 8 3	49.03	64.35

deutlich meßbar, aber nach dem Strukturmodell in der Raumgruppe P 4/n zu schwach sind. Im Kristall gibt es offensichtlich auch nach dem Tempern noch immer Bereiche, deren Beugungsmuster die Auslöschungsbedingungen von P 4/ncc zeigt.

Der Umstand, daß α-USe_2 mit den Raumgruppen P 4/ncc und P 4/n beschrieben werden kann, erweckt den Anschein, als ob α-USe_2 in zwei Modifikationen kristallisiert. Während nach dem Tempern die Verfeinerung der Struktur nur mit Hilfe eines Zwillingsmodells glückte, scheinen die Daten der ersten Messung von einem Einkristall zu stammen.

Um bei röntgenographischen Untersuchungen Zwillinge identifizieren zu können, muß die Größe der Zwillingsdomänen außerhalb der Kohärenzlänge der Röntgenstrahlung liegen. Sind die Gebiete der einzelnen Individuen I und II zu klein, addieren sich die Beugungsmuster nicht mehr, sondern zwischen den an I und II reflektierten Strahlen treten zusätzliche Interferenzen auf. Der verzwillingte Kristall verhält sich wie ein Einkristall, und das Zwillingselement ist als solches nicht mehr erkennbar, sondern gehört zur Symmetrie der Struktur.
Erst nach dem Tempern zeigte sich beim Verfeinern der α-USe_2-Struktur in der Raumgruppe P 4/n, daß sich der Datensatz aus den Anteilen der zwei Individuen I und II zusammensetzt, die über eine Drehung von 180° um eine Achse in [110]-Richtung ineinander überführt werden. Im Falle einer Mikroverzwillingung von α-USe_2 führt das Zwillingselement $[110]_{180°}$, das in P 4/n nicht enthalten ist, zu den Raumgruppen der Laue - Klasse 4/mmm. Die 00l-, 0kl- und hhl-Reflexe (l = 2n + 1), die in P 4/ncc ausgelöscht sind und in der zweiten Messung im Vergleich zu den berechneten Werten eine zu geringe Intensität besitzen, sprechen dafür, daß sogar nach dem Tempern einige Bereiche des Kristalls immer noch eine Mikroverzwillingung aufweisen.

5.2. Die Strukturbestimmung von UTe_2

UTe_2 wurde zunächst als tetragonal beschrieben (91,92,93). Untersuchungen von Klein Haneveld und Jellinek (9) bzw. von Ellert und Mitarbeitern (94) zeigten aber, daß UTe_2 eine orthorhombische Struktur besitzt. Bei der Bestimmung der Raumgruppe kamen die genannten Autoren jedoch zu unterschiedlichen Ergebnissen.
Nach der Röntgenstrukturanalyse mit Pulverdaten von Klein Haneveld und Jellinek (9) kristallisiert UTe_2 in der Raumgruppe I mmm mit den Gitterkonstanten a = 416.17 pm, b = 612.76 pm und c = 1396.5 pm. Der R-Wert der Verfeinerung betrug 0.089. Ellert et al. (94) hingegen bestimmten anhand von Kristallaufnahmen die Raumgruppe P nnn (a = 616 pm, b = 424 pm und c = 1452 pm); eine Verfeinerung der Struktur mit Kristalldaten wurde nicht durchgeführt.

Die Raumgruppe I mmm unterscheidet sich von P nnn nur in der integralen Auslöschungsbedingung h + k + l = 2n, die für die Innenzentrierung verantwortlich ist. Um zu klären, welche der Raumgruppen I mmm oder P nnn für UTe_2 tatsächlich zutrifft, wurde mit Hilfe von Kristalldaten die Strukturbestimmung von UTe_2 noch einmal aufgenommen.

5.2.1. Bestimmung der Raumgruppe und Erstellen des Datensatzes

Die Kristalle von UTe_2 (Abb. 5.6.) waren schwarz mit glänzenden Oberflächen und lagen zum Teil in dünnen, dreieckigen Platten, zum Teil aber auch in quaderförmigen Brocken vor. Typische Zwillingsformen, wie die Kreuze im Falle von

Abbildung 5.6.
UTe_2-Kristalle (Kristallgröße bis 1 mm)

α-USe_2, waren nicht zu entdecken. Für die röntgenographische Untersuchung wurde ein Kristall ausgewählt, der annähernd die Form eines quadratischen Antiprismas besaß. Eine Seitenfläche war jedoch abgeschrägt, so daß Boden- und Deckfläche nicht mehr die gleiche Größe hatten.

Mit dem ausgewählten Kristall wurden Buerger-Präzessionsaufnahmen ($\lambda_{MoK\bar{\alpha}}$) der nullten Schichten um [100] und [001] und der h01-, h02-, hk1- und hk2-Reflexe gemacht. Es traten nur diejenigen auf, deren Indices die Reflexionsbedingung $h + k + l = 2n$ erfüllten. Zwei weitere Kristalle zeigten, ebenso wie die Messung der Reflexintensitäten am Diffraktometer (74), dieselben Auslöschungsbedingungen, so daß UTe_2 die Kriterien der Raumgruppe I mmm einwandfrei erfüllte.

Die der Diffraktometermessung zugrunde gelegten Parameter sind in Tabelle 5.12. aufgeführt. Nach einer Absorptionskorrektur mit dem Programmsystem SHELX-76 (83), für die die Größe und die Flächenindizierungen des Kristalls bestimmt worden waren, wurden die Meßdaten gemittelt. Für die Verfeinerung ergaben sich 640 symmetrieunabhängige Reflexe.

5.2.2. Die Verfeinerung der Struktur mit der Raumgruppe I mmm

Die Ergebnisse der Strukturverfeinerung von UTe_2 anhand von Kristalldaten bestätigten die Resultate von Klein Haneveld und Jellinek (9). Die berechneten Koordinaten und Temperaturfaktoren sind in Tabelle 5.13. zu finden. Eben-

Tabelle 5.12. Parameter für den Datensatz von UTe_2

Raumgruppe	I mmm
Gitterkonstanten	a = 415.9 (1) pm [1)] b = 612.4 (2) pm c = 1394.5 (9) pm
Wellenlänge	55.83 pm ($\lambda_{AgK\bar{\alpha}}$)
Theta-Bereich	2° - 30°
Vermessener Bereich des reziproken Gitters	hkl, $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$, $h\bar{k}l$, $\bar{h}k\bar{l}$
Anzahl der gemessenen Reflexe	5142
Anzahl der beobachteten Reflexe	2506
Dichte [2)] [g/cm^3]	9.21
Absorptionskoeffizient μ [cm^{-1}]	455.0
R_i [3)]	0.0384
Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	640
Anzahl der Parameter bei der Verfeinerung	12

1) mit dem Programm Giver (88) anhand von 25 vom Diffraktometer gemessenen Reflexen verfeinert

2) berechnet

3) Gütefaktor der Mittelung der absorptionskorrigierten Daten

falls aufgenommen sind die mit Pulverdaten bestimmten Ortsparameter (9).

Die Atome besetzen folgende Lagen der Raumgruppe I mmm:

(0, 0, 0; 1/2, 1/2, 1/2)+

U: (4i) 0, 0, z; 0, 0, $\bar{z}$;

Te(1): (4j) 1/2, 0, z; 1/2, 0, $\bar{z}$;

Te(2): (4h) 0, y, 1/2; 0, $\bar{y}$, 1/2.

Bei der Verfeinerung wurde zum Schluß ein empirischer Extinktionsfaktor mit berücksichtigt. Der Versuch, die Berechnungen mit einem nicht absorptionskorrigierten Datensatz durchzuführen, endete bei einem R-Wert von 0.092.

Tabelle 5.13. Atomkoordinaten und thermische Parameter von UTe_2

Atomkoordinaten und U(i,j)-Werte (eigene Ergebnisse)						
$R = 0.0490$, $R_w = 0.0455$ ($\omega = 0.3156/\sigma^2 F$)						
Atom	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33} [1]
U	.0000	.0000	.13524(5)	169(3)	190(3)	168(3)
Te(1)	.5000	.0000	.2978(1)	206(5)	194(5)	180(5)
Te(2)	.0000	.2509(2)	.5000	194(5)	185(5)	184(5)
Atomkoordinaten nach (9)						
$R = 0.089$						
U	.0000	.0000	.1348(6)			
Te(1)	.5000	.0000	.2977(8)			
Te(2)	.0000	.251(2)	.5000			

1) angegeben in pm^2

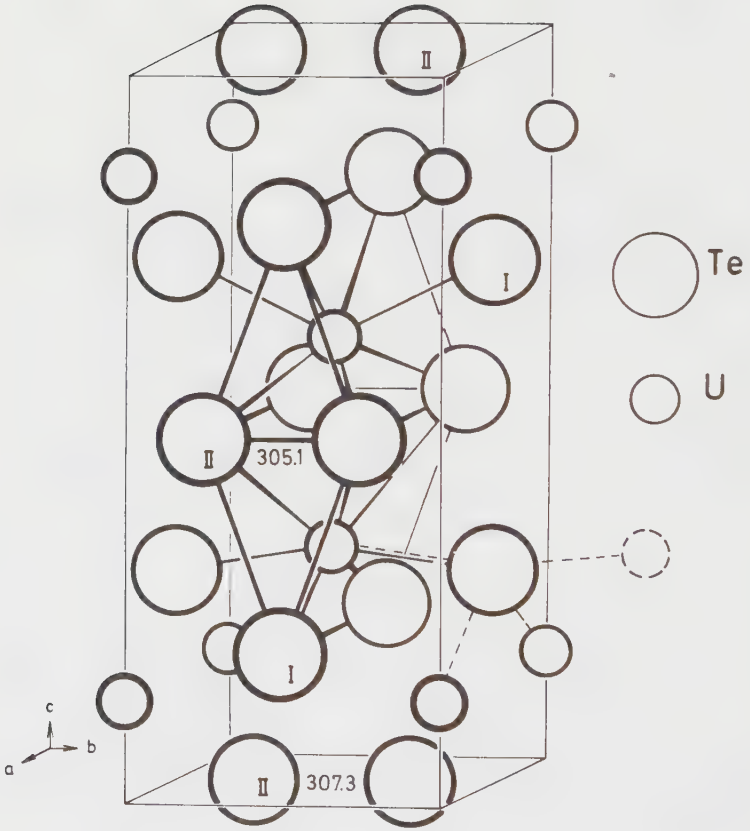


Abbildung 5.7. Koordinationspolyeder und Elementarzelle von UTe_2; angegeben sind die kürzesten Tellur - Tellur - Abstände [pm]

5.2.3. Beschreibung der Struktur und Diskussion der Ergebnisse

Abbildung 5.7. zeigt die Elementarzelle von UTe_2 mit den Koordinationspolyedern des Uranatoms und des Te(1)-Atoms. Das Telluratom Te(1) wird tetraedrisch von vier Uranatomen umgeben (das Telluratom Te(2) hingegen bildet die Spitze einer quadratischen Pyramide mit einer Basisfläche aus Uranatomen).
Charakteristikum der Struktur von UTe_2 sind aber die Koordinationspolyeder der Kationen. Acht Telluratome bauen ein zweifach überkapptes trigonales Prisma auf. Das Uranatom, das sich als neunter Nachbar über der noch verfügbaren Seitenfläche befindet, ist selbst Zentralatom eines Prismas. Die beiden Polyeder sind so über die Seitenfläche miteinander verknüpft, daß ein Metallatom das andere als neunter Nachbar koordiniert. Über die Deckflächen werden die Prismen der einzelnen Elementarzellen zu Ketten verbunden, die sich in Schichten parallel zur (ab)-Ebene aneinanderreihen. Die Schichten sind so versetzt, daß die Atome, die sich an den Spitzen der Dreiecksflächen der Doppelprismen befinden, die Kappen für die Polyeder der benachbarten Ebenen bilden (siehe Abb. 5.8.).

Schichten aus trigonalen Prismen treten auch bei Strukturen des $ZrSe_3$-Typs auf, von dem man zunächst nicht vermutet, daß er mit UTe_2 verwandt sein könnte. In $ZrSe_3$ (95,96) werden aber keine Doppelprismen aufgebaut. Das Metallatom besitzt acht Selenatome als nächste Nachbarn, die es in Form eines zweifach überkappten trigonalen Prismas umgeben (Abb. 5.9.). Spiegelt man die Schicht trigonaler Prismen aus der $ZrSe_3$-Struktur an der (ab)-Ebene und verknüpft die nicht überkappten Flächen der Polyeder miteinander, erhält man die orthorhombische Struktur von UTe_2. Aus zwei $MX_{6/2}$-Prismen wird ein $M_2X_{8/2}$-Doppelpolyeder, während die

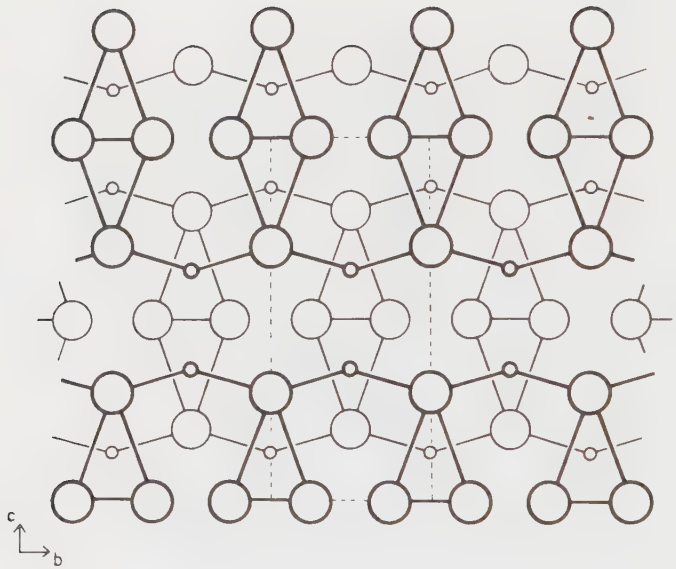


Abbildung 5.8. Projektion der Struktur von UTe_2 auf die (bc)-Ebene

schichtartige Anordnung der Prismen beibehalten wird. Im Gegensatz zur Struktur von $ZrSe_3$ befinden sich in der von $NbAs_2$ (97) die Metalle in Doppelprismen. Die Koordinationspolyeder sind jedoch auf eine Weise miteinander ver-

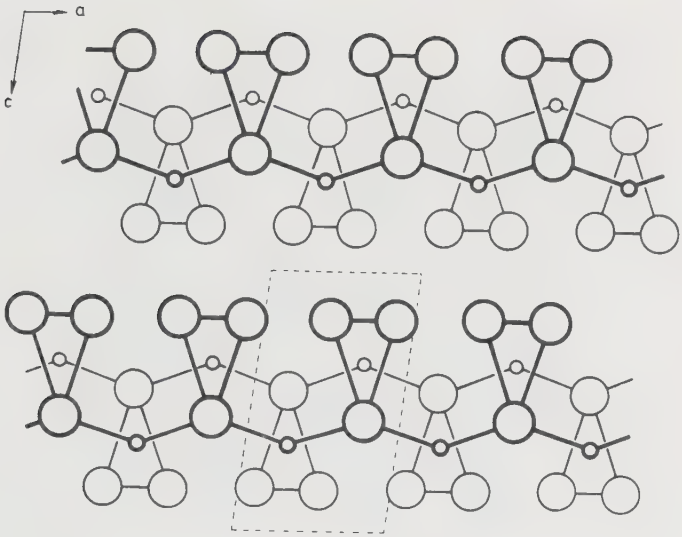


Abbildung 5.9. Projektion der Struktur von $ZrSe_3$ auf die (ac)-Ebene

○ Zr y = 0.25

◎ Zr y = 0.75

◯ Se y = 0.25

◉ Se y = 0.75

knüpft, die von der in der UTe_2-Struktur abweicht. Von den beiden Kappen des trigonalen Prismas wird nur eine von einem Atom gestellt, das sich an der Spitze der Deckfläche eines Nachbarpolyeders befindet. Die zweite bildet ein Teilchen, das zur Verbindungsfläche der Doppelprismen ge-

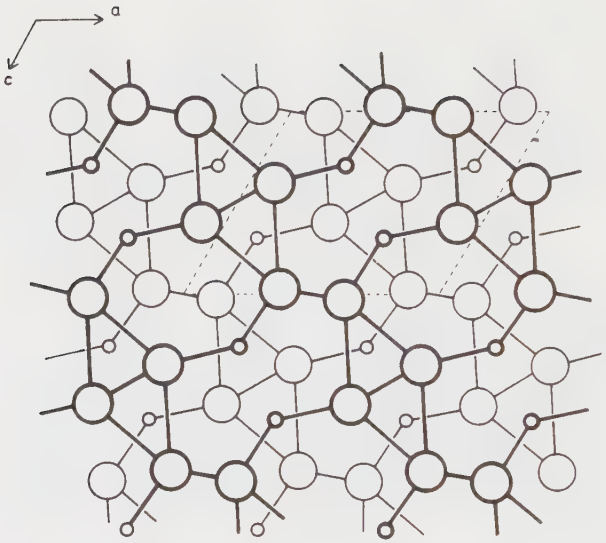


Abbildung 5.10. Projektion der Struktur von $NbAs_2$ auf die (ac)-Ebene nach (98)

hört (Abb. 5.10.). Die Polyeder sind, ähnlich wie in den Strukturen von $ZrSe_3$ und UTe_2, in der Höhe um b/2 gegeneinander versetzt. Statt in Schichten wie in UTe_2 werden sie aber nur noch in Ketten aneinandergereiht.

Tabelle 5.14. Interatomare Abstände [pm] in UTe_2

U - U 415.9(1) 2x	Te(1) - Te(1) 415.9(1) 2x
- U 377.2(1)	- Te(1) 393.4(1) 4x
	- Te(2) 382.6(1) 4x
U - Te(1) 307.6(1) 2x	
- Te(1) 320.1(1) 2x	Te(2) - Te(2) 415.9(1) 2x
- Te(2) 319.5(1) 4x	- Te(2) 307.3(2)
	- Te(2) 305.1(2)

Tabelle 5.15. Auswahl der kürzesten interatomaren Abstände [pm] in $ZrSe_3$ (96), $NbAs_2$(97), Tellur (30), Arsen und Selen (32)

Zr - Zr 374(9)	Nb - Nb 300(7)
	- Nb 338.2(3)
Se(2) - Se(3) 234(4)	As(2) - As(3) 244(6)
- Se(3) 306(7)	- As(3) 284(2)

Te(Element)	283.5, 349.5
As(Element)	251, 315
Se(Element)	237, 344

Tabelle 5.16. Ionenradien (CR) und Koordinationszahlen (KZ) von Zirkon, Uran, Niob, Selen und Tellur nach Shannon (31)

Ion	KZ	CR [pm]
Zr^{4+}	8	98
U^{4+}	8	114
	9	119
Nb^{4+}	8	93
Se^{2-}		184
Te^{2-}		207

In den Strukturen von UTe_2, $NbAs_2$ und $ZrSe_3$ treten zwischen den Anionen zum Teil sehr kurze Abstände auf (siehe Tabellen 5.14., 5.15. und 5.16.). Sie deuten darauf hin, daß unter einigen der Selen-, Tellur- und Arsenatome kovalente Bindungen bestehen. Während Arsen und Selen Ionenpaare bilden, die sich am besten als X_2^{2-}-Ionen beschreiben lassen, liegen in UTe_2 Tellurketten vor. Die Abstände zwischen den Atomen innerhalb der Ketten sind nicht äquidistant, sondern sie betragen abwechselnd 305.1 pm und 307.3 pm. Untereinander sind die Tellurstränge, die in Richtung der b-Achse verlaufen, 415.9 pm weit voneinander entfernt.

Wie die Projektion auf die (bc)-Ebene in Abbildung 5.11. zeigt, läßt sich UTe_2 als Schichtstruktur beschreiben. Die Teilchen befinden sich im Gegensatz zu $LaTe_2$ nicht in quadratischen, sondern in rechteckigen 4^4-Netzen. Während die Uranatome und die Te(1)-Atome nur Einfach-4^4-Schich-

ten bilden, handelt es sich bei den Netzen der kovalent gebundenen Te(2)-Atome um kantenzentrierte Zweifach - 4^4-Schichten (vgl. Kap. 2.2.2.). Die Projektionen der verschiedenen Netze auf die (ab)-Ebene sind in Abbildung 5.11. dargestellt. Berücksichtigt man die Kantenzentrierung der Zweifach - 4^4 - Netze in der Schläfli - Symbolik (28,29) durch den Buchstaben K, lautet die Abfolge der Schichten von UTe_2:

$$(4^4)^{1,2}_{2K} - (4^4)^3 - (4^4)^4 - (4^4)^5 - (4^4)^6 - (4^4)^{7,8}_{2K} - (4^4)^6 - (4^4)^5 - (4^4)^4 - (4^4)^3 -, (4^4)^{1,2}_{2K} -$$

$$Te_2 \quad U \quad Te \quad Te \quad U \quad Te_2 \quad U \quad Te \quad Te \quad U, \quad Te_2$$

Danach ist die translatorische Identität erreicht.

Der Aufbau der $LaTe_2$-Struktur (8) (siehe Kap. 2.2.1.), in der zwischen einem Teil der Telluratome ebenfalls kovalente Bindungen auftreten, läßt sich mit der Schläfli - Symbolik (28,29) beschreiben als:

$$(4^4)^{1,2}_{2F} - (4^4)^3 - (4^4)^4 - (4^4)^3 - (4^4)^4 -, (4^4)^{1,2}_{2F} -$$

$$Te_2 \quad La \quad Te \quad Te \quad La, \quad Te_2$$

Trotz unterschiedlicher Translationsperioden ist die Abfolge der Schichten der Anionen und Kationen in den Ditelluriden von Lanthan und Uran identisch. Große Abweichungen treten allerdings bei der Geometrie der Netze auf, in denen die Teilchen kovalent aneinander gebunden sind. In den Zweifach - 4^4- Schichten von $LaTe_2$ besitzt jedes Telluratom in einem Abstand von 318.7 pm vier nächste Nachbarn. In der Struktur von UTe_2 weisen die entsprechenden Telluratome Ketten mit wechselnden Bindungslängen (305.1 pm und

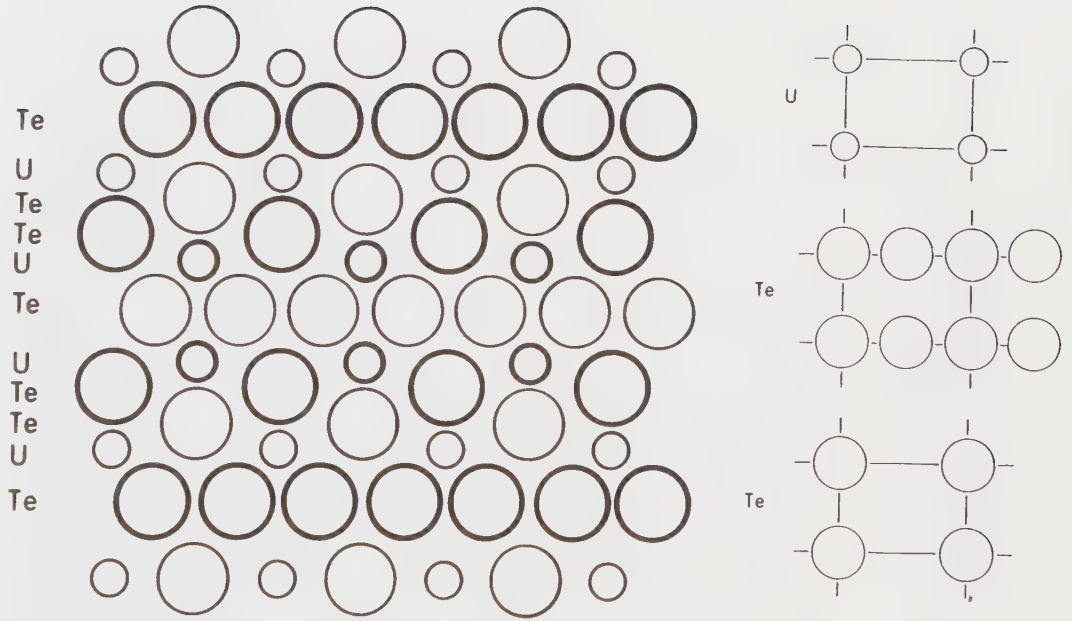


Abbildung 5.11. Darstellung der Struktur von UTe_2, links Blick auf die (bc)-Ebene, rechts Projektionen auf die (ab)-Ebene

307.3 pm) auf. Während in $LaTe_2$ ein Anion an vier Nachbarn in der Schicht kovalent gebunden ist, sind es in UTe_2 nur zwei Atome, da die Entfernung zwischen den Ketten 415.9 pm beträgt.

Die Seltenerdmetalle liegen in den Dichalkogeniden mit der Oxidationsstufe +3 vor (15). Diselenide und Disulfide können unter Berücksichtigung der Bindungsverhältnisse mit der Formel $(Ln^{3+}/X^{2-})(X_2^{2-})$ $(X = S, Se)$ beschrieben werden. Die Geometrie der Schichten, in denen die Chalkogenatome Hanteln mit kovalenten Bindungen bilden, gleicht der Anordnung der Teilchen in der Struktur von kristallinem Iod (32).
Im Gegensatz zu den Diseleniden und Disulfiden bilden die Ditelluride der Lanthaniden unverzerrte Zweifach - 4^4 - Netze. Der Aufbau der Struktur läßt sich nach Böttcher (99) mit der ionischen Grenzformel $(M^{3+}/Te^{2-})(^2_\infty[Te^{1-}])$ wiedergeben. Dabei wird ein mittlerer Tellur - Tellur - Abstand von 317 pm genannt.
UTe_2 wird - in der Annahme, daß Uran vierwertig ist - als $(U^{4+}/Te^{2-})(^1_\infty[Te^{2-}])$ diskutiert (99). Die Ursache für die kantenzentrierten, rechteckig verzerrten Zweifach - 4^4 - Schichten soll darin liegen, daß pro Tellurnetz zu viele Überschußladungen vorhanden sind. Die These wird durch die Beobachtung gestützt, daß $U_{0.5}Dy_{0.5}Te_3$ nicht in der $ZrSe_3$-, sondern in der $NdTe_3$-Struktur, einer Stapelvariante des anti-Fe_2As-Typs, kristallisiert (100).

Magnetische Messungen von Pechennikov et al. (101) in einem Temperaturbereich von -200°C bis +230°C zeigen, daß UTe_2 paramagnetisch ist. Das magnetische Moment des Uranatoms wurde mit 3.12 BM bestimmt, einem Wert, der fast mit dem Ergebnis von 3.10 BM nach Suski (102) übereinstimmt.

Tabelle 5.17. Berechnete magnetische Momente [BM] von U^{3+}- und U^{4+}-Ionen

Ion	Anzahl der ungepaarten Elektronen	μ_S	μ_{S+L}
U^{3+}	3	3.87	6.71
U^{4+}	2	2.83	6.16

$$\mu_S = g\sqrt{S(S+1)}$$

$$\mu_{S+L} = g\sqrt{4S(S+1)+L(L+1)}$$

g: 2.0007

Die für U^{3+}- und U^{4+}-Ionen berechneten magnetischen Momente zeigen, daß Uran formal die Oxidationsstufe 3.7 besitzt (siehe Tab. 5.17.). Berücksichtigt man die Resultate der magnetischen Messungen, ergibt sich als ionische Grenzformel $(U^{3.7+}/Te^{2-})(^1_\infty[Te^{1.7-}])$. Inwieweit die Bindungslänge in den Tellurketten und die Oxidationsstufen der Atome direkt voneinander abhängig sind, kann nicht geklärt werden, da systematische Untersuchungen fehlen.

Was die elektrischen Eigenschaften betrifft, soll UTe_2 nach Matson et al. (103) zu den Halbleitern gehören. Die Substanz, an der die Messungen durchgeführt wurden, wird nicht näher charakterisiert, so daß die Ergebnisse nur unter Vorbehalt zu verwenden sind.

5.3. Die Strukturbestimmung von ThOTe

Die Strukturdaten von ThOTe stammen aus dem Jahre 1954. D'Eye und Sellman (72) bestimmten anhand eines Röntgenpulverfilmes die tetragonale Raumgruppe P 4/nmm und die Gitterkonstanten a = 412.0 pm und c = 755.9 pm[1] (c/a = 1.835). Die Atome besetzen folgende Lagen:

Th: (2c) 1/4, 1/4, z; 3/4, 3/4, $\bar{z}$; mit z = 0.18,
Te: (2c) 1/4, 1/4, z; 3/4, 3/4, $\bar{z}$; mit z = 0.65,
O: (2a) 1/4, 3/4, 0; 3/4, 1/4, 0.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit entstanden bei den Versuchen, mit Transportreaktionen $ThTe_2$ darzustellen, Kristalle von ThOTe. Da die Strukturuntersuchung von D'Eye und Sellman (72) lange zurückliegt, und die Ergebnisse nur anhand von Pulverdaten ermittelt wurden, erschien es sinnvoll, mit Hilfe der Kristalle eine gründliche Röntgenstrukturanalyse von ThOTe durchzuführen.

5.3.1. Bestimmung der Raumgruppe und Erstellen des Datensatzes

Obwohl die ThOTe-Kristalle wie diejenigen von UTe_2 und USe_2 schwarz waren, besaßen sie doch ein sehr charakteristisches Aussehen. Ihre Form glich der von Särgen oder spitzenlosen Pyramiden (Abb. 5.12.). Der Kristall, der für die Röntgenstrukturanalyse ausgesucht wurde, war eine flache, tetragonale Bipyramide.

Mit MoKᾱ-Strahlung wurden Buerger-Präzessionsaufnahmen der nullten, ersten und zweiten Schichten um [001], sowie

1) nach ASTM-Kartei Nr. 8-439 (vgl. Tab. 5.20.)

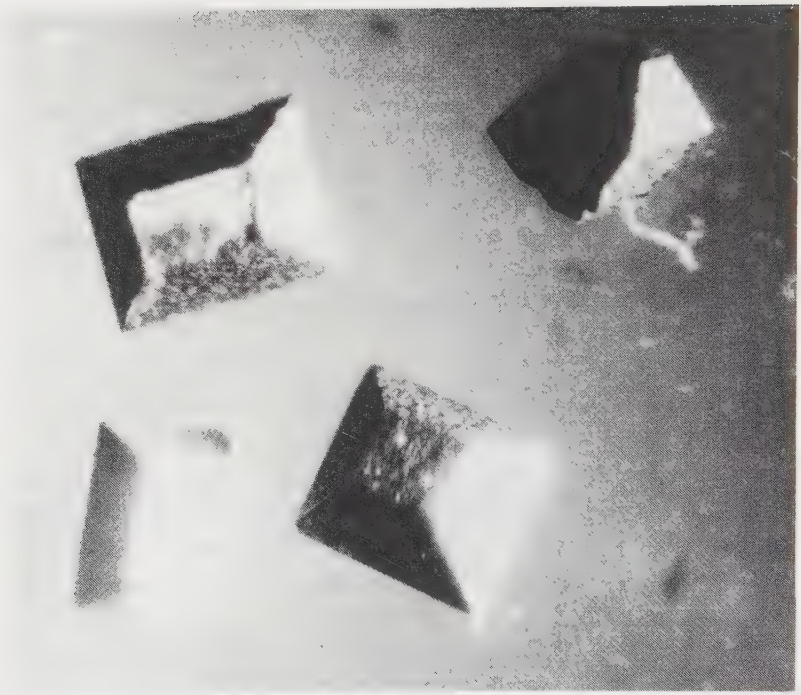


Abbildung 5.12. ThOTe-Kristalle (Kristallgröße bis 1 mm)

der Okl- und 1kl-Reflexe gemacht. Die Belichtungszeiten lagen zwischen 19 h und 50 h.
Die Indices der Reflexe erfüllten die Bedingungen der Raumgruppe P 4/nmm:

hk0: $h + k = 2n$ und

h00: $h = 2n$.

In Tabelle 5.18. sind die wichtigsten Daten für die Messung der Reflexintensitäten am Diffraktometer (74) zusam-

Tabelle 5.18. Parameter für den Datensatz von ThOTe

Raumgruppe	P 4/nmm
Gitterkonstanten	a = 412.8 (2) pm [1)] c = 755.8 (7) pm (c/a = 1.831)
Wellenlänge	55.83 pm ($\lambda_{AgK\bar{\alpha}}$)
Theta-Bereich	3° - 35°
Vermessener Bereich des reziproken Gitters	hkl, $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$, $\bar{h}k\bar{l}$, $h\bar{k}l$
Anzahl der gemessenen Reflexe	2878
Anzahl der beobachteten Reflexe	2703
Dichte [2)] [g/cm³]	9.71
Absorptionskoeffizient μ [cm⁻¹]	536.2
R_i [3)]	0.0607
Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	383
Anzahl der Parameter bei der Verfeinerung	8

1) mit dem Programm Giver (88) anhand von 21 d-Werten verfeinert, die auf einem Pulverfilm vermessen wurden

2) berechnet

3) Gütefaktor der Mittelung der absorptionskorrigierten Daten

mengefaßt. Nachdem die Größe und die Indizierung der Flächen des Kristalls bestimmt worden waren, wurden die Daten absorptionskorrigiert und gemittelt (83).

5.3.2. Die Verfeinerung der Struktur mit der Raumgruppe P 4/nmm

Bei der Verfeinerung der Struktur von ThOTe dienten die von D'Eye und Sellman (72) bestimmten Ortskoordinaten als Startwerte. Für den z-Parameter des Thoriumatoms ergab sich ein Wert von z = 0.1708 und für den des Telluratoms ein Wert von z = 0.6348.
Tabelle 5.19. zeigt die berechneten Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren. Der Gütefaktor der Verfeinerung, bei der zum Schluß noch ein empirischer Extinktionsparameter berücksichtigt wurde, betrug für 383 Reflexe R = 0.0418.

Tabelle 5.19. Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren von ThOTe

Atom	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33} 1)
Th	0.25	0.25	0.17081(6)	69(1)	69(1)	90(1)
Te	0.25	0.25	0.6348(1)	89(2)	89(2)	94(3)
O	0.75	0.25	0.0	86(24)	86(24)	136(37)

1) angegeben in pm^2

5.3.3. Beschreibung der Struktur und Diskussion der Ergebnisse

Die Ergebnisse der Strukturverfeinerung von ThOTe entsprechen den Resultaten von D'Eye und Sellman (72). ThOTe besitzt Atomparameter und Gitterkonstanten, die denen von UOTe (24) weitgehend ähnlich sind (Tab. 5.20.).

Nach den Kriterien von Flahaut (23) gehören Verbindungen, mit einer solchen Struktur zum PbFCl-Typ, wenn sie ein c/a-Verhältnis kleiner als 2 und einen z-Parameter des Kations kleiner als 0.23 besitzen. Mit einem c/a-Verhältnis von 1.831 und mit z(Th) = 0.1708 erfüllt ThOTe diese Bedingungen.
Abbildung 2.1. zeigt in einer schematischen Darstellung den schichtartigen Aufbau einer PbFCl-Struktur. Die Anord-

Tabelle 5.20. Gitterkonstanten und Atomkoordinaten Oxidtelluride von Uran und Thorium (PbFCl-Typ)

UOTe (24)	ThOTe (72)	ThOTe (eigene Arbeit)
a = 400.4 pm	a = 412.0 pm [1)]	a = 412.8 pm
c = 749.1 pm	c = 759.6 pm	c = 755.8 pm
(c/a = 1.871)	(c/a = 1.837)	(c/a = 1.831)
U: z = 0.173	Th: z = 0.18	Th: z = 0.1708
Te: z = 0.629	Te: z = 0.65	Te: z = 0.6348

1) Angaben in der ASTM-Kartei (Nr. 8-439) lauten: a = 4.112 Å, c = 7.559 Å;
Originalliteratur (72): Angaben in kX; c = 9.544 kX offensichtlich Druckfehler
(1 kX = 100.202 pm)

nung der Teilchen in den Schichten entspricht der im anti-Fe_2As-Typ (vgl. Kap. 2.2.1.). Die Zweifach-4^4-Netze der Anionen werden in der Struktur von ThOTe von den Sauerstoffatomen gebildet.
Je vier Thoriumatome umgeben in einer tetraedrischen Anordnung ein O^{2-}-Ion. Im Gegensatz zur anti-Fe_2As-Struktur liegen im PbFCl-Typ die Metallatome näher an den Einfachschichten der Anionen als an den Doppelschichten. Entlang der c-Achse wechseln sich in der Stuktur von ThOTe Ebenen aus kantenverknüpften Th_4O-Tetraedern mit Doppelschichten aus Telluratomen ab.

Da die Abstände zwischen benachbarten Telluratomen verschiedener 4^4-Netze, die nach dem Ionenradius CR von Shannon (31) ungefähr 414 pm betragen sollten, mit 356.0 pm relativ kurz sind, haben die Bindungen nicht nur ionogenen

Tabelle 5.21. Interatomare Abstände [pm] in ThOTe

Th - Th	412.8(2) 4x	Te - Te	412.8(2) 4x
- Th	389.7(1) 4x	- Te	356.0(1) 4x
Th - Te	350.7(1)	Te - O	344.6(1) 4x
- Te	326.8(1) 4x		
		O - O	412.8(2) 4x
Th - O	243.4(1) 4x	- O	291.9(0) 4x

Ionenradien CR [pm] nach Shannon (31):

Th^{4+}	(KZ 9)	132
Te^{2-}	(KZ 6)	207
O^{2-}	(KZ 4)	126

KZ: Koordinationszahl

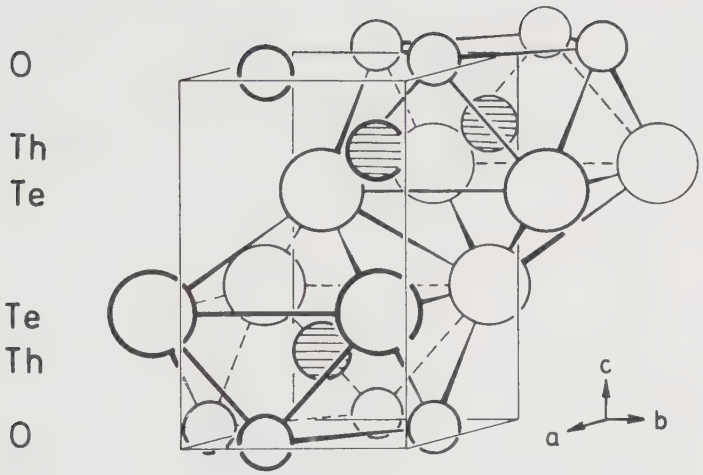


Abbildung 5.13. Koordinationspolyeder und Elementarzelle von ThOTe nach (29)

Charakter, sondern auch kovalente Anteile. Die Wechselwirkungen zwischen allen anderen Atomen in der Struktur von ThOTe sind rein ionogener Natur (siehe Tab. 5.21.).

Das Koordinationspolyeder des Thoriumatoms besteht aus neun Anionen, die das Kation in Form eines quadratischen Antiprismas umgeben. Vier Sauerstoffatome bauen die Basisfläche des Prismas auf, während die um 90° gedrehte Deckfläche, über der sich ein weiteres Telluratom befindet, von Tellurionen gebildet wird (siehe Abb. 5.13.). In Richtung der a- und der b-Achse reihen sich quadratische Antiprismen aneinander, die über ihre Seitenflächen mit-

einander verknüpft sind. Die Telluratome, die die Deckflächen der Schicht aufbauen, bilden gleichzeitig die Kappen für eine zweite Ebene von Koordinationspolyedern. Die beiden Ebenen sind so ineinandergestellt, daß eine Doppelschicht aus quadratischen Antiprismen entsteht, für die die Sauerstoffatome Basis- und Deckfläche darstellen.

5.4. Zur Struktur von Er_2Se_3

Er_2Se_3 kristallisiert nach den Angaben verschiedener Autoren (11,77,78,104) in der orthorhombischen Raumgruppe F ddd. Die Struktur, die auch die Sesquiselenide von Holmium, Thulium und Ytterbium besitzen, wird als isotyp mit der von Sc_2S_3 beschrieben (77,105). Die wichtigsten Literaturangaben sind in Tabelle 5.22. zusammengestellt.

Zwei Autorengruppen führten röntgenographische Untersuchungen von Er_2Se_3-Kristallen durch. Flahaut et al. (77) verzichteten ebenso wie Haase und Mitarbeiter (11) auf eine Verfeinerung der von Sc_2S_3 bekannten Atomlagen für die Struktur von Er_2Se_3. Bei der Röntgenstrukturanalyse von Sc_2S_3 (106) aber fehlen Angaben zu den Temperaturfaktoren der Atome. Da der R-Wert der Verfeinerung mit $R = 0.078$ für 244 Reflexe relativ hoch ist, erschien es zweckmäßig, das Strukturmodell anhand der Er_2Se_3-Kristalle zu überprüfen.

Tabelle 5.22. Strukturdaten von Er_2Se_3, Ho_2Se_3 und Sc_2S_3

Verbindung	Literatur	Gitterkonstanten	Angaben zur Struktur und Anmerkungen
Er_2Se_3	11	a = 1138 pm b = 809 pm c = 2420 pm	F ddd (Sc_2S_3) Z = 16 Untersuchungen von Kristallen, es werden jedoch keine Ergebnisse von Strukturverfeinerungen genannt; Er_2Se_3 und Er_3Se_4 besitzen die gleiche Struktur. (ASTM-Kartei Nr. 18-492)
Er_2Se_3	104	a = 1134 pm b = 806 pm c = 2412 pm	$ErSe_{1.43}$ (Sc_2S_3) Untersuchungen von Er/Se - Phasen, die Strukturen von Er_2Se_3 und Er_3Se_4 sind nicht identisch.
Er_2Se_3	77	a = 1135 pm b = 810 pm c = 2417 pm	F ddd (Sc_2S_3) Z = 16 Untersuchung von Kristallen, Weissenberg-Aufnahmen, keine Strukturverfeinerung.
Er_2Se_3	78		F ddd (Sc_2S_3) Nichtindizierte d-Werte, keine Angabe von Gitterkonstanten. (ASTM-Kartei Nr. 18-491)

Tabelle 5.22. (Fortsetzung)

Verbindung	Literatur	Gitterkonstanten	Angaben zur Struktur und Anmerkungen
Ho_2Se_3	105	a = 1141.2 pm b = 813.3 pm c = 2427 pm	F ddd (Sc_2S_3) Indizierte d-Werte (ASTM-Kartei Nr. 18-612)
Sc_2S_3	106	a = 1041 pm b = 738 pm c = 2205 pm	F ddd R = 0.078 Z = 16 (244 Reflexe) Sc(1): (16g) x = 0.125 y = 0.125 z = 0.042 Sc(2): (16g) x = 0.125 y = 0.125 z = 0.375 S(1): (16f) x = 0.125 y = 0.375 z = 0.125 S(2): (32h) x = 0.125 y = 0.375 z = 0.458 Weissenberg-Aufnahmen, photometrische Bestimmung der Reflexintensitäten, Absorptionskorrektur; keine Angaben von Temperaturparametern.

5.4.1. Die Struktur von Sc_2S_3

Die Struktur von Sc_2S_3 ist eine Defektvariante der NaCl-Struktur (77,106). Die Anionen bilden eine kubisch dichteste Packung, in der die Oktaederlücken von den Kationen besetzt werden. Im Gegensatz zu NaCl gibt es in Sc_2S_3 im Teilgitter der Metallatome jedoch Lücken, die wahrscheinlich für die Verzerrungen der ScS_6-Oktaeder verantwortlich sind (106). Außerdem bleiben die Koordinationspolyeder um die Schwefelionen unvollständig. Die ursprünglich

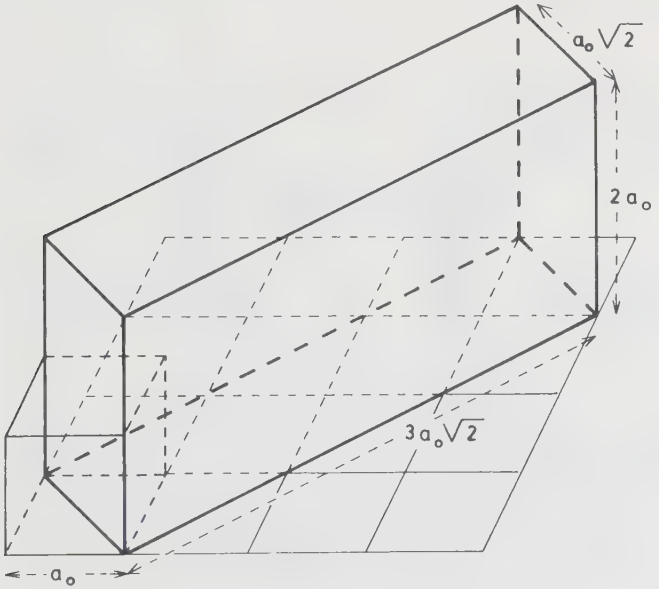


Abbildung 5.14. Kubische Subzelle (NaCl-Typ) und orthorhombische Überstruktur von Sc_2S_3 (77)

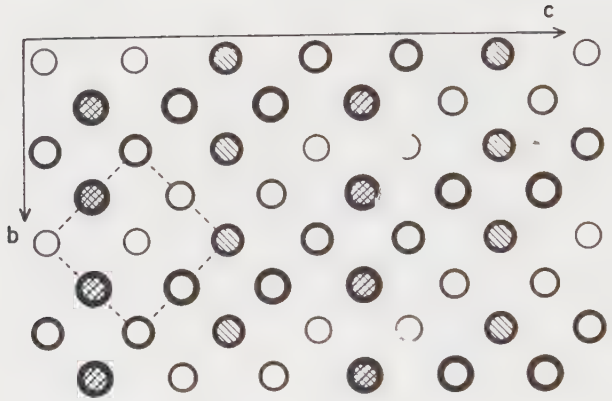


Abbildung 5.15. Projektion des Kationenteilgitters von Sc_2S_3 auf die (bc)-Ebene; mit der durchbrochenen Linie ist die Lage der Subzelle (NaCl-Typ) markiert

Sc x = 0.125, x = 0.625

Sc x = 0.375, x = 0.875

Sc x = 0.625 Sc x = 0.125

Sc x = 0.875 Sc x = 0.375

kubische Symmetrie der Struktur geht verloren, und die Translationsperioden ändern sich (siehe Abb. 5.15.).

Die Elementarzelle von Sc_2S_3 ist orthorhombisch, ihre Gitterkonstanten lassen sich aus denen der NaCl-Subzelle folgendermaßen ableiten (77):

$$a \simeq 2a_o$$
$$b \simeq a_o\sqrt{2}$$
$$c \simeq 3a_o\sqrt{2}.$$

Die Ergebnisse der von Dismukes und White (106) durchgeführten Strukturbestimmung sind in Tabelle 5.22. zu finden.

Die Projektion auf die (bc)-Ebene in Abbildung 5.15. zeigt, wie sich die Kationenlücken in der Struktur von Sc_2S_3 verteilen. Die Schwefelatome sind zur Vereinfachung der Zeichnung weggelassen. Betrachtet man die Scandiumschichten parallel zur (ab)-Ebene, so werden nur in jeder dritten alle Kationenplätze besetzt.
In Abbildung 5.16. sind in der Projektion auf die (bc)-Ebene die ScS_6-Polyeder dargestellt, deren Zentralatome die x-Koordinate x = 0.125 besitzen. Die kantenverknüpften

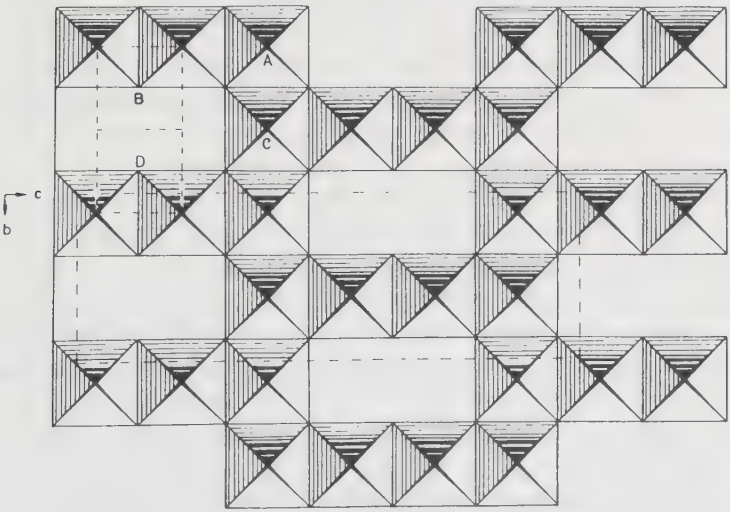


Abbildung 5.16. ScS_6-Oktaeder (Sc: x = 0.125), dargestellt in der Projektion auf die (bc)-Ebene

Oktaeder bilden ein Netz, in dem nach einem genau eingehaltenen Schema zwei benachbarte Polyeder ohne Zentralatom bleiben. In Richtung der a-Achse wiederholt sich die Oktaederschicht, wobei die Lage der Netze so variiert wird, daß sich die Lücken nie direkt übereinander befinden.

Das im ersten Netz mit "A" gekennzeichnete Polyeder nimmt für die Scandiumatome mit x = 0.375 die Position "B" ein, für diejenigen mit x = 0.625 die Lage "C" und für die auf der Höhe x = 0.875 die Position "D". Die Oktaeder der Schichten A und C bzw. D und B werden über die Atome an den Spitzen miteinander verknüpft, während sie ansonsten die Kanten der Seitenflächen gemeinsam haben.

5.4.2. Untersuchungen an Pulvern

Ziel der eigenen Arbeit war es ursprünglich, mit Hilfe einer Transportreaktion Kristalle von $ErSe_2$ darzustellen. Bei der Präparation des Rohmaterials wurde Erbium und Selen meist im Verhältnis (1 : 2) eingesetzt (Kap. 4.2.). Da die entstandenen Produkte olivgrün bis schmutziggelb waren, wurde angenommen, daß es sich dabei um α-$ErSe_2$ handelt, das von Klein Haneveld und Jellinek (107) als ockerfarben beschrieben wird. Die Röntgenaufnahmen zeigten jedoch ein Linienmuster, das mit denen der Sesquiselenide von Erbium (78) und Holmium (105) weitgehend übereinstimmte.

Auf einem Film, der von zermörserten Kristallen aufgenommen worden war, wurden die d-Werte vermessen und zu einer Verfeinerung der Gitterkonstanten mit dem Programm Giver (88) herangezogen. Es ergaben sich folgende Werte: a = 1136.8(3) pm, b = 809.6(1) pm und c = 2419(1) pm.

Die indizierten Netzebenenabstände sind in Kapitel 7. im

Anhang aufgeführt.

Bei einem Versuch, das Ausgangsmaterial für die Transportreaktion von $ErSe_2$ darzustellen, hatte sich als Produkt ein schwarzes Pulver gebildet. Da das Molverhältnis der Edukte Erbium und Selen 1 : 2.47 betragen hatte, lag das Chalkogen im Gegensatz zu früheren Ansätzen im Überschuß vor.
Die intensivsten Linien auf dem Pulverfilm entsprachen den von Haase und Mitarbeitern (11) für α-$ErSe_2$ beobachteten d-Werten. Dabei handelt es sich um die Reflexe der PbFCl-Subzelle (39,107). Die Überstruktur von α-$ErSe_2$ ist noch nicht geklärt. Da nicht auszuschließen war, daß ein Teil der gefundenen schwachen Linien in Wirklichkeit von Fremdsubstanzen herrührte, wurde auf eine weitergehende Interpretation der Pulverdaten verzichtet. Von der analogen Holmiumverbindung konnten Kristalle dargestellt werden. Die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchung sind in Kapitel 5.5. erläutert.

5.4.3. Kristallaufnahmen und das Zwillingsgesetz

Von Er_2Se_3 wurden vier Kristalle untersucht, die auf den ersten Blick keine Unregelmäßigkeiten bezüglich ihrer Form aufwiesen. Bei den Röntgenaufnahmen traten jedoch bei allen ähnliche Phänomene auf, die in folgendem an einem Beispiel erläutert werden sollen.

Der Kristall, eine keilförmige, bernsteinfarbige Platte mit einer maximalen Länge von 0.180 mm, besaß die Gitterkonstanten a = 809.1(2) pm, b = 1137.6(3) pm und c = 2418(1) pm mit $\alpha = \beta = \gamma = 90°$ (Aufstellung nach Parthé und Gelato (53)).

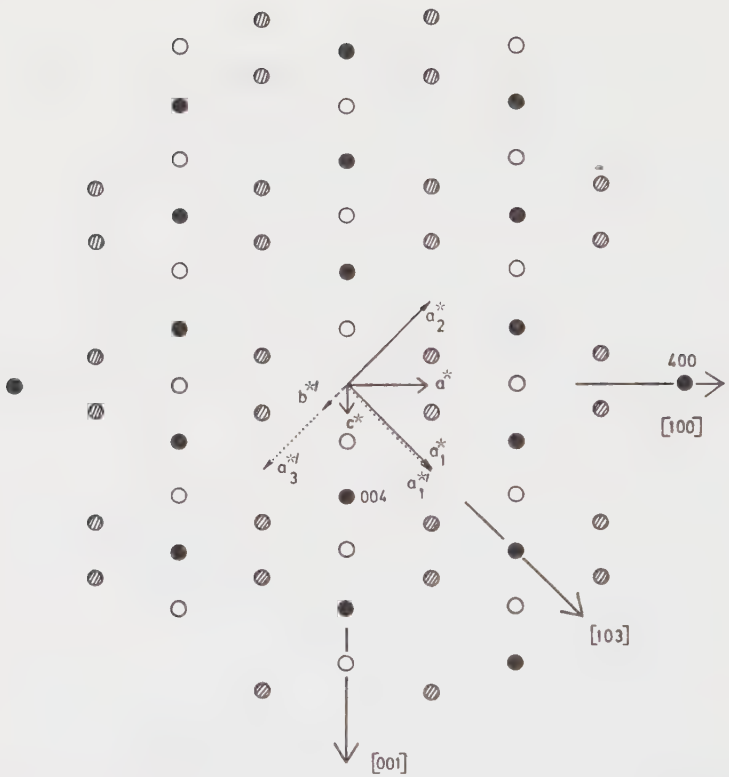


Abbildung 5.17. Die h0l-, h1l- und h2l-Reflexe eines Individuums des verzwillingten Er_2Se_3-Kristalls in der Projektion längs [010] mit den reziproken Gitterkonstanten, die in der Projektionsebene liegen

a_1^*, a_2^*, a_3^* Subzelle (NaCl-Typ)

a^*, b^*, c^* Elementarzelle

" ' " Individuum II

● Reflexe der 0. Schicht

⊘ Reflexe der 1. Schicht

○ Reflexe der 2. Schicht

Die Werte wurden anhand von 25 vom Diffraktometer (74) gemessenen Reflexen mit dem Programm Giver (88) verfeinert.

Buerger-Präzessionsaufnahmen und eine DeJong-Aufnahme mit MoKα-Strahlung der nullten Schichten um [001] und [010] bzw. [100] zeigten folgende Reflexionsbedingungen:

0kl: k + l = 4n, k,l = 2n,
h0l: h + l = 4n, h,l = 2n,
hk0: h + k = 4n, h,k = 2n,
h00: h = 4n,
0k0: k = 4n,
00l: l = 4n.

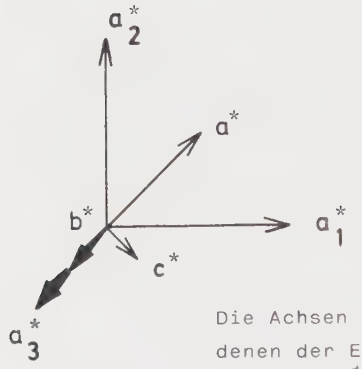
Die Aufnahmen höherer Schichten sollten klären, ob auch die integrale Auslöschungsbedingung der Raumgruppe F ddd erfüllt war. Zur Überprüfung der Gitterkonstanten wurden Kegelaufnahmen um [001] und [010] gemacht. Die Ergebnisse waren überraschend, da die Länge der b-Achse 3413 pm statt 1137.6 pm und die der c-Achse 4836 pm statt 2418 pm betrug. Zudem schienen einige Schichten in unsystematischer Weise ausgelöscht zu sein.

Mit den neu bestimmten Netzebenenabständen wurden die hk0- bis hk6- bzw. die h0l- bis h6l-Reflexe aufgenommen (Buerger-Präzessionskamera (80), CuKα-Strahlung). Nur die Schichten mit d*-Werten, die den Sc_2S_3-analogen Gitterkonstanten entsprachen, bauten ein in sich konsistentes Raster auf. In diesem Teilgitter wurden die integralen Reflexionsbedingungen

hkl: h + k, k + l, h + l = 2n

der Raumgruppe F ddd erfüllt.

Das Muster aller beobachteten Reflexe läßt sich aber deuten, wenn man zwei gleichartige reziproke Gitter, die eine feste Orientierung zueinander haben, überlagert. Der untersuchte Kristall ist ein Zwilling höherer Ordnung (sie-

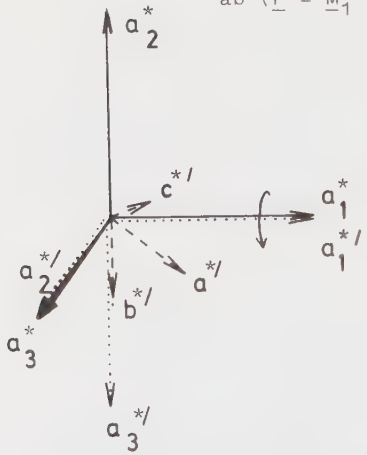


Die reziproken Achsen der orthorhombischen Elementarzelle ergeben sich aus denen der kubischen Subzelle über die Matrix $\underline{M}_1$:

$$\begin{pmatrix} 1/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1/2 \\ 1/6 & -1/6 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a^*_1 \\ a^*_2 \\ a^*_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a^* \\ b^* \\ c^* \end{pmatrix}$$

Die Achsen der Subzelle leiten sich aus denen der Elementarzelle über die Matrix $\underline{P}$ ab ($\underline{P} = \underline{M}_1^{-1}$):

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 3 \\ 1 & 0 & -3 \\ 0 & 2 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a^* \\ b^* \\ c^* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a^*_1 \\ a^*_2 \\ a^*_3 \end{pmatrix}$$



Eine Drehung um 90° entgegen dem Uhrzeigersinn (Drehachse a^*_1) führt die kubische Subzelle von Individuum I in die von Individuum II über (Matrix $\underline{M}_2$):

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a^*_1 \\ a^*_2 \\ a^*_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a^{*\prime}_1 \\ a^{*\prime}_2 \\ a^{*\prime}_3 \end{pmatrix}$$

Die Achsen der Elementarzelle von Individuum II ergeben sich aus denen von Individuum I folgendermaßen:

$$\underline{M}_1\ \underline{M}_2\ \underline{P} \begin{pmatrix} a^* \\ b^* \\ c^* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a^{*\prime} \\ b^{*\prime} \\ c^{*\prime} \end{pmatrix} \qquad \underline{M}_1\ \underline{M}_2\ \underline{P} = \begin{pmatrix} 1/2 & 1 & 3/2 \\ -1/2 & 0 & 3/2 \\ 1/6 & -1/3 & 1/2 \end{pmatrix}$$

Abbildung 5.18. Transformationsmatrizen für die Zwillingsbildung von Er_2Se_3

he Kap. 3.). Das Zwillingselement bildet eine Achse, die parallel zur [103]-Richtung des orthorhombischen Gitters - und damit auch parallel zu einer der Achsen der kubischen Subzelle - verläuft (Abb. 5.17.). Individuum II entsteht aus dem Individuum I über eine Drehung um 90°. Dabei kommen zwar die Reflexe der Subzelle zur Deckung, nicht aber diejenigen der Überstruktur (vgl. Abb. 5.18.). Die Indices der Individuen werden mit der Transformationsmatrix (1/2 -1/2 1/6 / 1 0 -1/3 / 3/2 3/2 1/2) ineinander übergeführt.

5.4.4. Zur Verfeinerung der Struktur von Er_2Se_3

Die Intensitäten der Reflexe des Er_2Se_3-Kristalls wurden am Diffraktometer (74) bestimmt. Die wichtigsten Parameter für die Messung sind in Tabelle 5.23. aufgeführt.
Nach der Untergrund-, Lorentz- und Polarisationskorrektur wurden die Reflexe gemittelt. Für die Strukturbestimmung mit dem Zwillingsprogramm SFLS (90) standen 678 symmetrieunabhängige Reflexe zur Verfügung. Startwerte der Verfeinerung waren die von Dismukes und White (106) für Sc_2S_3 bestimmten Atomparameter. Die Ergebnisse waren allerdings nicht zufriedenstellend.
In der Hoffnung, mit dem Programm SHELX (83) bessere Resultate zu erzielen, wurden alle Reflexe mit $l = 6n$, deren Intensitäten sich, wie oben erläutert, aus den Anteilen der beiden Individuen I und II zusammensetzen, aus dem Datensatz entfernt. Mit den verbleibenden 562 Reflexen (R_i=0.0705) ergab sich für die isotrope Verfeinerung ein R-Wert von R = 0.1242, für die anisotrope verbesserte er sich auf R = 0.1048. Ähnlich hohe R-Werte waren aufgetreten, als die Strukturen von UTe_2 und USe_2 mit nicht absorptionskorrigierten Meßda-

Tabelle 5.23. Parameter für den Datensatz von Er_2Se_3

Raumgruppe	F ddd
Gitterkonstanten	a = 809.1 (2) pm [1)] b = 1137.6 (3) pm c = 2418(1) pm
Wellenlänge	55.99 pm ($\lambda_{AgK\bar{\alpha}}$)
Theta-Bereich	2° - 25°
Vermessener Bereich des reziproken Gitters	hkl, $\bar{h}\bar{k}$l, h$\bar{k}\bar{l}$, $\bar{h}$k$\bar{l}$
Anzahl der gemessenen Reflexe	3059
Anzahl der beobachteten Reflexe	2360
Dichte [2)] [g/cm³]	6.98
Absorptionskoeffizient μ [cm⁻¹]	256.7
R_i [3)]	0.0496
Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	678

1) mit dem Programm Giver (88) anhand von 25 vom Diffraktometer gemessenen Reflexen verfeinert

2) berechnet

3) Gütefaktor der Mittelung

ten verfeinert worden waren.

Hauptursache für die schlechten Ergebnisse bei der Strukturbestimmung von Er_2Se_3 ist vermutlich die fehlende Absorptionskorrektur, obwohl der Datensatz auch durch das Weglassen der meist starken Zwillingsreflexe an Information einbüßt. Auch wenn das Strukturmodell im großen und ganzen richtig sein dürfte, wird auf eine detaillierte Diskussion der Resultate verzichtet. Der Vollständigkeit halber und als Anhaltspunkt für eine endgültige Strukturanalyse von Er_2Se_3 sind die Atomparameter und Temperaturfaktoren in Tabelle 5.24. aufgelistet.

Tabelle 5.24. Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren von Er_2Se_3

Atom	x	y	z	U [1)]
Er(1)	0.8750	0.8750	0.9587(1)	213(5)
Er(2)	0.8750	0.8750	0.6223(1)	211(5)
Se(1)	0.1326(5)	0.8726(2)	0.5433(1)	220(23)
Se(2)	0.1204(5)	0.8750	0.8750	229(25)

1) angegeben in pm^2

5.5. Zur Struktur von $HoSe_2$

Wang und Steinfink (39) beschreiben $HoSe_2$ als orthorhombisch mit den Gitterkonstanten a = 1637 pm, b = 1592 pm und c = 1194 pm. Die Verbindung soll wie α-$ErSe_2$ in einer Überstruktur des PbFCl-Typs kristallisieren.
Die Autoren hatten bei einer Untersuchung von α-$ErSe_2$-Kri-

stallen die Raumgruppe C mma bestimmt. Die Verfeinerung eines passenden Strukturmodells schlug jedoch fehl (siehe Kap. 2.2.1.), so daß die Frage nach der Struktur von $HoSe_2$ und α-$ErSe_2$ noch immer offen ist.

5.5.1. Untersuchungen an Pulvern

Ein Teil der bei der Transportreaktion mit $HoCl_3$ entstandenen schwarzen Kristalle (siehe Kap. 4.2.) wurde zermörsert und das Pulver für eine Guinier-Aufnahme (69) verwendet. Die stärksten der auf dem Film beobachteten Linien entsprachen den d-Werten von α-$ErSe_2$ nach Haase et al. (11). Der Umstand, daß im Gegensatz zu den Angaben der anderen Autoren (11) viele schwache Überstrukturlinien zu sehen waren, ist wahrscheinlich auf die im Vergleich zu früher bessere Röntgentechnik zurückzuführen.
Die Gitterkonstanten der tetragonalen Subzelle von $HoSe_2$, a = 399.2(1) pm und c = 822.2(4) pm (c/a = 2.060), wurden anhand von 17 Linienlagen verfeinert (d-Wert - Tabelle siehe Anhang Kap. 7.). Wang und Steinfink (39) hatten für die Achsen der Subzelle die Werte a = 398.0 pm und c = 818.8 pm bestimmt.

5.5.2. Röntgenaufnahmen von einem $HoSe_2$-Kristall

Die Kristalle von $HoSe_2$ hatten die Form schwarzer, flacher Pyramiden, deren Basisfläche aus unregelmäßigen Vierecken bestand.

Kegelaufnahmen ($MoK\bar{\alpha}$-Strahlung) und eine Drehkristallauf-

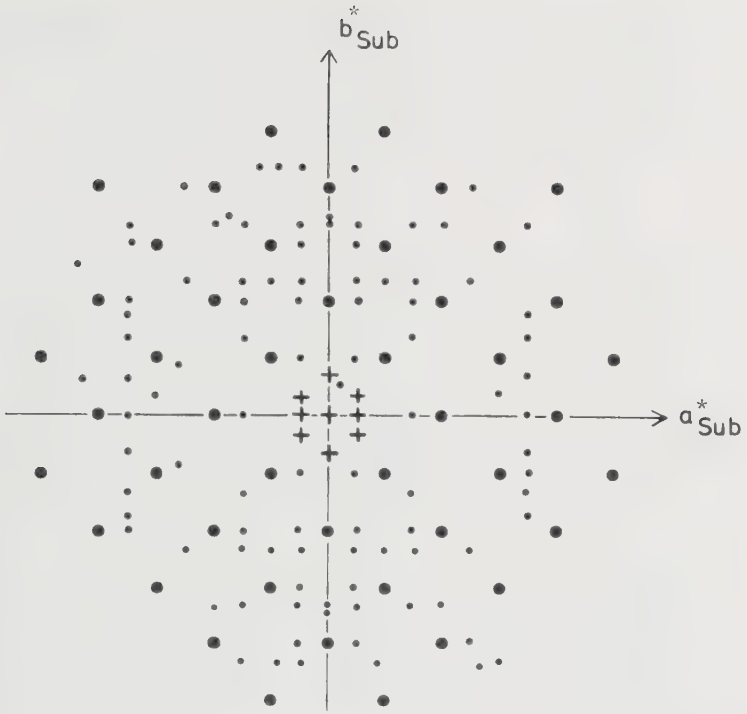


Abbildung 5.19. Schematische Darstellung der "0kl"-Reflexe von $HoSe_2$
+ Ursprünge der Teilgitter

nahme (CuKα-Strahlung) bestätigten zunächst im Rahmen der möglichen Meßgenauigkeit die von Wang und Steinfink (39) angegebenen Gitterkonstanten. Die vorgeschlagene Aufstellung der Achsen mit a = 1637 pm, b = 1592 pm und c = 1194 pm wurde übernommen.
In Tabelle 5.25. sind die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchung des $HoSe_2$-Kristalls zusammengestellt.

Tabelle 5.25. Schichtaufnahmen von einem $HoSe_2$-Kristall

Aufnahmeverfahren	Schicht	Orientierung nach (39)	Ergebnisse[1)]
Buerger	0.	[100]	anti-Fe_2As- und Überstrukturmuster (3 Tage)
	1.	[100]	Überstrukturmuster, schwache Intensität
	2.	[100]	anti-Fe_2As- und Überstrukturmuster, passend zur 0. Schicht
Buerger	0.	[001]	zwei anti-Fe_2As-Muster (zurückzuführen auf pseudomeroedrische Zwillingsbildung) und Überstrukturmuster
	1.	[001]	Überstrukturmuster, schwache Intensität (65 h)
	2.	[001]	Überstrukturmuster, schwache Intensität (42 h), Raster paßt zur 1. Schicht
	3.	[001]	zwei anti-Fe_2As-Muster und Überstrukmuster, passend zur 0. Schicht
DeJong	0.	[010]	anti-Fe_2As-Muster (75 h)

1) in Klammern angegeben ist die Aufnahmedauer

Die Reflexe der nach den Aufnahmen tatsächlich tetragonalen Subzelle wiesen die stärksten Intensitäten auf und erfüllten die Reflexionsbedingungen der Raumgruppe P 4/nmm. Die Überstrukturreflexe, wie auch die des zweiten Individuums in den Schichten um [001] waren dagegen nur schwach bis sehr schwach.

Der Strukturvorschlag von Wang und Steinfink (39) schien sich auf den ersten Blick zu bestätigen (auf die pseudomeroedrische Zwillingsbildung, die ein zweiter Kristall ebenfalls zeigte, wird in der vorliegenden Arbeit nicht weiter eingegangen). Beim genauen Ausmessen der Filme zeigte sich aber, daß die Überstrukturreflexe nicht in das Raster der Subzelle paßten, sondern in verschiedene Richtungen verschoben waren. Sogar die Abstände der Überstrukturreflexe untereinander waren nicht einheitlich.
Das Überstrukturmuster kann jedoch mit Hilfe des reziproken Gitters der anti-Fe_2As-Subzelle beschrieben werden. Die Reflexe lassen sich in mindestens acht Gruppen zusammenfassen, die jeweils die gleichen Gitterkonstanten und Reflexionsbedingungen aufweisen wie das anti-Fe_2As-analoge Raster. Allerdings sind die Ursprünge der Teilgitter gegeneinander verschoben (siehe Abb. 5.19.), und nur das reziproke Gitter der Subzelle hat seinen Ursprung im Filmmittelpunkt.

Die bei der Röntgenstrukturuntersuchung von $HoSe_2$ gemachten Beobachtungen weisen auf eine inkommensurable Überstrukturbildung hin. Die Lanthanidendichalkogenide gehören aber mit ihren anti-Fe_2As-verwandten bzw. -analogen Strukturen zu den Substanzen, die für die Bildung von Zwillingen prädestiniert sind (vgl. Kap. 2.2.1.). Es ist daher nicht auszuschließen, daß der untersuchte Kristall verzwillingt und das Zwillingsgesetz auf den zur Verfügung

stehenden Röntgenaufnahmen nicht zu erkennen war. Auf eine Klärung des Sachverhalts mußte aus Zeitgründen verzichtet werden.

5.6. Zur Struktur von ß-USe_2

Eine orthorhombische Modifikation von USe_2 wurde von Khodadad (86) anhand von Pulverdaten charakterisiert. Ellert und Mitarbeiter (50) versuchten, die Struktur mit Kristalldaten zu lösen, erreichten bei der Verfeinerung aber nur einen R-Wert von R = 0.19 (siehe Kap. 2.2.3.).

Die bei den Transportversuchen von USe_2 (Kap. 4.2.) entstandenen langen, schwarzen Kristallnadeln von ß-USe_2 waren parallel zur Längsachse verwachsen. Der Test eines Kristalls auf dem Diffraktometer (74) ergab für 15 Reflexe die Gitterkonstanten a = 422.6 pm, b = 745.7 pm, c = 895.9 pm und $\alpha = \beta = \gamma = 90°$.
Eine DeJong-Aufnahme der Okl-Reflexe ($MoK\alpha_1$-Strahlung) zeigte, warum Ellert et al. (50) die Struktur von ß-USe_2 wahrscheinlich nicht befriedigend verfeinern konnten. Alle beobachteten Reflexe spalteten auf, und neben dem $PbCl_2$-analogen Beugungsmuster war zumindest ein weiteres Raster mit ähnlichen metrischen Verhältnissen zu erkennen. Offensichtlich überlagerten sich zwei reziproke Gitter, ohne zur Deckung zu kommen.
Bei der röntgenographischen Untersuchung eines zweiten Kristalls traten die gleichen Phänomene auf. ß-USe_2 bildet anscheinend pseudomeroedrische Zwillinge. Die Ermittlung des Zwillingsgesetzes und eine Verfeinerung der

Struktur war aus Zeitgründen nicht möglich.

5.7. Zur Struktur von UTe_3

UTe_3 wird allgemein als Vertreter des $ZrSe_3$-Typs angesehen, ohne daß genaue Angaben zur Struktur gemacht werden (95,96,108,109). Breeze und Mitarbeiter (110) beschreiben UTe_3 anhand von Pulverdaten mit den Gitterkonstanten a = 609.0 pm, b = 422.6 pm, c = 1030.2 pm und ß = 98.0°. Nach Ellert et al. (84) kristallisiert UTe_3 in einer monoklinen Struktur mit a = 565 pm, b = 430 pm, c = 2065 pm und ß = 80.4°. Eine Verfeinerung von Atomkoordinaten war nicht durchgeführt worden.

Die bei den Transportreaktionen mit $TeBr_4$ (siehe Kap. 4.3.) entstandenen schwarzen Kristalle von UTe_3 hatten die Gestalt von dünnen, leicht deformierbaren Plättchen. Eine Testmessung auf dem Diffraktometer (74) ergab für 17 Reflexe die Gitterkonstanten a = 421.9 pm, b = 609.2 pm und c = 1028.6 pm mit ß = 98.36°.
Von den nullten Schichten um [100] und [001] bzw. um [010] wurden Buerger-Präzessions- und DeJong-Aufnahmen angefertigt ($MoK\bar{\alpha}$-Strahlung). Die 0kl- und die hk0-Reflexe erfüllten die Auslöschungsbedingung 0k0: k = 2n + 1 und wiesen damit auf die Raumgruppe $P\,2_1/m$ von $ZrSe_3$ (95) hin. Bei der Aufnahme um [010] ergaben sich Probleme. Die h0l-Reflexe mit ungeradem h-Index traten immer auf, diejenigen mit geradem Index dagegen nur, wenn h + l = 2n erfüllt war. Die 00l-Reflexe genügten der Bedingung l = 2n, wobei die Länge der c-Achse 2059 pm betrug. Am Diffraktometer hinge-

... wurde 1228.6 pm bestimmt worden. Alle auf den Filmen beobachteten Reflexe sahen aus, als ob sie sich aus den Anteilen mehrerer Individuen zusammensetzten, keiner war ideal punktförmig.

... UTe_3-Kristalle wird von Krönert und Plieth eine Zwillingsbildung ... beschrieben (95). Die Reflexe, die ... auf den Aufnahmen um [010] beobachtet wurden, deuten darauf ... daß auch hier UTe_3-Zwillinge bildet.
Eine zweizählige Achse in [401]-Richtung führt über eine Drehung um 180° das reziproke Gitter des einen Individuums

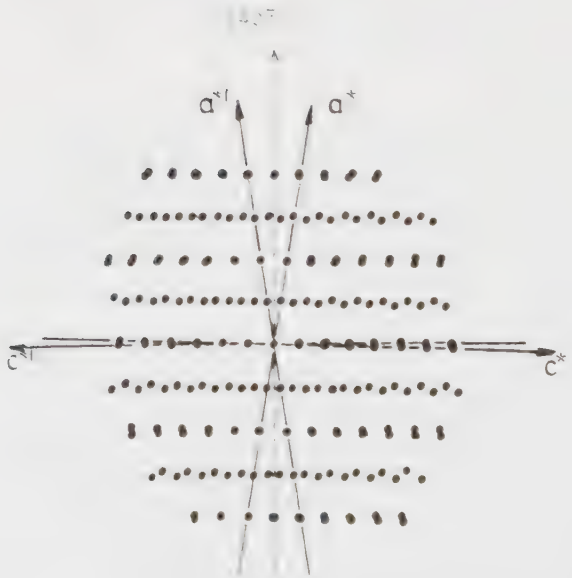


Abbildung 5.10. Schematische Darstellung der h0l-Reflexe der Zwillingsindividuen von UTe_3

ist das des anderen über (siehe Abb. 5.20.). Mit der Matrix (1 0 0 / 0 -1 0 / -1/2 0 -1) lassen sich die hkl-Indices transformieren. Es handelt sich um eine pseudomeroedrische Zwillingsbildung höherer Ordnung (vgl. Kap. 3.), da sich die Beugungsmuster der Einzelindividuen nicht genau decken und nur ein Teil der Reflexe zusammenfällt. Die Zwillingsschiefe beträgt ungefähr 1°, der Zwillingsindex ist 2.

6. Zusammenfassung

Die Röntgenstrukturuntersuchungen der Dichalkogenide von Lanthaniden und Actiniden sind mit einigen Schwierigkeiten verbunden. Da viele der Verbindungen als Deformations- oder Überstrukturvarianten des anti-Fe_2As-Typs kristallisieren, ist damit zu rechnen, daß die Röntgenpulveraufnahmen aufspaltende Linien bzw. neben dem Hauptmuster zusätzliche schwache Überstrukturlinien aufweisen. In den fünfziger und sechziger Jahren waren die Röntgenkameras technisch noch nicht ausgereift, so daß sie nur ein geringes Auflösungsvermögen besaßen. Aber auch Strukturbestimmungen mit Kristallmethoden sind problematisch, da die Substanzen hohe Röntgenabsorptionskoeffizienten besitzen und zur Bildung von Zwillingen neigen.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die Dichalkogenide der Seltenerdmetalle und der Actiniden ohne Berücksichtigung der angegebenen Zusammensetzung in Gruppen isostruktureller Verbindungen eingeteilt. Nur von ß-LaS_2 (7), $LaSe_2$ (5,6), YbS_2 (48) und ThS_2 (1) gibt es Röntgenstrukturanalysen mit Kristalldaten, deren Verfeinerungen einen niedrigen R-Wert und keine außergewöhnlichen Temperatur- oder Besetzungsparameter aufweisen. Da die anhand von Pulverdaten bestimmten Raumgruppen und Gitterkonstanten nicht immer eine eindeutige strukturelle Zuordnung erlauben, wurden die beobachteten Netzebenenabstände für eine Klassifizierung herangezogen. Für die meisten Dichalkogenide fehlt aber ein eindeutiges Strukturmodell, da weder die Untersuchungen von Kristallen noch die von Pulvern befriedigende Ergebnisse bringen konnten.

Eigene Röntgenstrukturbestimmungen wurden mit Kristallen von α-USe_2, ß-USe_2, UTe_2 und $HoSe_2$ sowie ThOTe, Er_2Se_3 und

UTe_3 durchgeführt.
Während Noel und Le Marouille (51) für α-USe_2 ein Modell vorschlagen, in dem eine Uranlage nur statistisch besetzt wird, zeigen die Ergebnisse der eigenen Untersuchungen, daß α-USe_2 eine $SrBr_2$-analoge Struktur und eine stöchiometrische Zusammensetzung besitzt. Da α-USe_2 meroedrische Zwillinge nach [110] bildet und die Zwillingsbildung innerhalb der Kohärenzlänge erfolgt, kommt es zwischen den reflektierten Röntgenstrahlen der Einzelindividuen zu Interferenzerscheinungen. Erst nach dem Tempern des Kristalls waren die Domänen der Zwillingsindividuen so groß, daß sich die jeweiligen Beugungsmuster nur noch überlagerten.

Mit den Röntgenstrukturanalysen, die an Kristallen von ThOTe und UTe_2 durchgeführt wurden, konnten die mit Pulverdaten bestimmten Atomparameter (9,72) bestätigt werden. ThOTe kristallisiert in einer PbFCl-analogen Struktur. Die Anordnung der Atome in UTe_2 hat Ähnlichkeit mit der im $ZrSe_3$-Typ, wobei aber in der Struktur von UTe_2 die charakteristischen trigonalen MX_6 - Prismen über die nicht überkappte Seitenfläche zu Doppelprismen zusammengesetzt werden. UTe_2 läßt sich noch als Schichtstruktur beschreiben in der die Telluratome einiger Schichten Ketten bilden. Wie die kurzen Abstände zeigen, treten zwischen den Atomen innerhalb der Stränge Bindungen mit kovalentem Charakter auf.

Die Kristalle von Er_2Se_3, UTe_3, $HoSe_2$ und ß-USe_2 wurden nur mit Kameramethoden untersucht. Dabei stellte sich heraus, daß Er_2Se_3 meroedrische Zwillinge nach [103] bildet und UTe_3 pseudomeroedrisch nach [40$\bar{1}$] verzwillingt ist. Sowohl bei Er_2Se_3 wie auch bei UTe_3 handelt es sich um eine Zwillingsbildung höherer Ordnung. Eigene Röntgenaufnahmen von $HoSe_2$-Kristallen haben gezeigt, daß die in

in der Literatur (39) vorgeschlagene Struktur nicht korrekt ist. Bei ß-USe_2 wurde wie im Falle von Er_2Se_3 oder UTe_3 eine Zwillingsbildung beobachtet. Die zur Verfügung stehende Zeit reichte für eine gründliche Röntgenstrukturanalyse von ß-USe_2 und $HoSe_2$ nicht mehr aus.

Anhang 7. d-Wert - Tabellen

Allgemeine Bemerkungen zu den folgenden d-Wert - Tabellen:

d_c: berechnete d-Werte [pm]

d_o: beobachtete d-Werte [pm]

I_c: berechnete Intensitäten

I_o: beobachtete Intensitäten

Die Angaben bedeuten:

sst	sehr stark
st	stark
mst	mittel - stark
m	mittel
ms	mittel - schwach
s	schwach
ss	sehr schwach
sss	äußerst schwach

Koinzidenzen sind mit geschweiften Klammern zusammengefaßt.

Die mit "+" gekennzeichneten d-Werte wurden zu einer Verfeinerung mit dem Programm Giver (88) herangezogen.

Die berechneten Linienlagen und Intensitäten wurden mit dem Programm Lazy-Pulverix (55) ermittelt. Die dabei für Er_2Se_3 verwendeten Parameter waren in der Strukturverfeinerung (Kap. 5.4.) bestimmt worden. Für die PbFCl-analoge Subzelle von $HoSe_2$ wurden die von Wang und Steinfink für die Subzelle von α-$ErSe_2$ angegebenen Ortskoordinaten (39) übernommen.

In Tabelle A 7.1. sind die beobachteten und berechneten d-Werte und Intensitäten von Er_2Se_3, in Tabelle A 7.2. die von $HoSe_2$ zu finden.

Tabelle A 7.1. d-Werte und Intensitäten von Er_2Se_3

h k l	d_o	d_c	I_o	I_c
1 1 1+	634.9	636.1	m	469
0 0 4+	604.4	604.8	ms	72
0 2 2+	514.1	514.1	ms	97
1 1 5+	389.2	309.1	ms	161
2 0 2+	383.7	383.9	s	42
1 3 1+	339.0	339.6	ms	95
2 2 0	329.6	329.6	s	39
0 2 6		328.8		37
1 1 7+	306.2	306.1	ms	53
0 0 8+	302.5	302.4	ss	10
2 2 4+	289.0	289.4	s	37
2 0 6+	285.2	285.7	sst	1000
0 4 0+	284.1	283.9	st	495
1 3 5+	279.9	279.8	ms	63
3 1 1+	260.9	261.0	s	39
0 4 4+	257.3	257.0	s	18
1 3 7+	243.5	243.4	s	25
3 1 5+	230.9	230.8	s	57
2 4 2+	228.2	228.3	ss	23
2 2 8	222.7	222.8	s	29
0 2 10		222.6		6
3 3 1+	218.7	218.9	ss	21
1 5 1+	217.9	217.8	s	38
3 1 7	208.7	209.1	s	27
1 1 11		208.6		47
2 0 10	207.3	207.7	ss	11
0 4 8		207.0		7
4 0 0	202.6	202.4	ms	197
0 0 12	201.2	201.6	st	193
2 4 6		201.4		778
3 3 5	200.2	200.1	ss	36

Tabelle A 7.1. (Fortsetzung)

h k l	d_o	d_c	I_o	I_c
1 5 5+	199.3	199.3	ss	32
4 2 2+	188.2	188.3	ss	15
0 6 2+	187.0	187.0	ss	8
3 3 7		185.4		17
1 3 11	185.0	185.1	s	31
1 5 7		184.8		16
1 1 13+	179.1	179.1	ss	11
3 5 1+	173.4	173.3	ss	15
4 2 6+	172.5	172.4	ss	18
2 2 12+	172.0	172.0	ss	16
2 6 0	171.3	171.5	ss	9
0 6 6		171.4		8
3 1 11+	168.5	168.6	ss	19
2 4 10+	167.6	167.6	ss	13
0 2 14		165.3		7
2 6 4	165.0	165.0	m	8
4 4 0		164.8		224
0 4 12+	164.4	164.4	m	222
5 1 1+	160.0	160.0	ss	20
4 4 4	158.8	159.0	ss	10
1 7 1		158.7		11
3 3 11		155.5		14
3 5 7	155.1	155.3	s	14
1 5 11		155.1		23
5 1 5	152.1	152.2	sss	10
1 7 5+	151.1	151.1	ss	11
2 6 8	149.2	149.2	ss	10
5 3 1+	148.6	148.6	ss	15
5 1 7	145.5	145.4	sss	5
4 4 8	144.5	144.7	s	6
1 7 7		144.5		5
4 0 12+	142.9	142.8	m	154

Tabelle A 7.2. d-Werte und Intensitäten von $HoSe_2$ (die angegebene Indizierung bezieht sich auf die PbFCl-analoge Subzelle)

h k l	d_o	d_c	I_o	I_c
	414.6		sss	
0 0 2+	410.5	411.1	s	125
	391.9		sss	
	387.5		ss	
	383.2		ss	
1 0 1+	358.4	359.1	m	530
	327.1		ss	
	322.4		ss	
1 0 2+	286.3	286.4	s	29
1 1 0+	281.9	282.3	mst	375
0 0 3+	274.1	274.1	m	297
1 1 1+	266.6	267.0	st	594
	253.6		ss	
1 1 2+	232.6	232.7	sst	1000
1 0 3+	226.1	225.9	st	586
	224.0		sss	
	218.1		sss	
	216.0		ss	
	212.5		ss	
	209.6		ss	
	206.5		sss	
0 0 4+	205.5	205.6	ss	57
	202.9		sss	
	202.4		ss	
	201.0		sss	
2 0 0+	199.6	199.6	m	570
1 1 3+	196.7	196.6	ss	33

Tabelle A 7.2. (Fortsetzung)

h k l	d_o	d_c	I_o	I_c
	194.0		sss	
	187.7		sss	
	185.1		sss	
1 0 4+	182.7	182.8	ss	49
	181.7		sss	
	180.6		sss	
2 0 2+	179.6	179.5	s	63
2 1 1	174.3	174.5	s	168
	166.7		ss	
	166.3		ss	
	165.7		sss	
2 0 3+	161.3	161.3	s	279
	158.1		sss	
	156.6		sss	
1 0 5+	152.1	152.1	s	191
2 1 3+	149.5	149.6	m	387
	144.4		ss	
2 0 4	143.2	143.2	ss	88
1 1 5	142.2	142.1	ss	102
2 2 0+	141.2	141.1	s	229
	139.1		ss	
	138.1		sss	
	137.2		sss	

Abbildung A 7. zeigt die durch eigene Untersuchungen für $HoSe_2$ bestimmten d-Werte in der Darstellung als Liniendiagramm (54). Ebenfalls gezeichnet sind die Linienlagen, die von Haase et al. (11) für α-$ErSe_2$ beobachtet wurden.

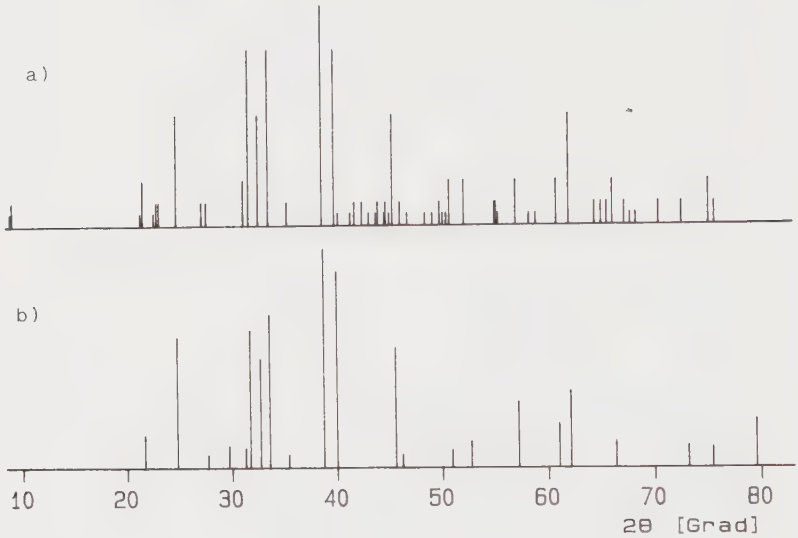


Abbildung A 7. Liniendiagramme von Lanthanidendiseleniden
a) $HoSe_2$ (eigene Ergebnisse)
b) α-$ErSe_2$ (ASTM-Kartei Nr. 18-482, (11))

Anhang 8. Strukturdaten und Liniendiagramme zu den Dichalkogeniden der Lanthaniden und Actiniden

In Kapitel 8. sind Strukturdaten der Seltenerd- und Actinidendichalkogenide zusammengestellt. Besonders wichtig waren dabei Veröffentlichungen, in denen zu den Verbindungen nicht nur Gitterkonstanten, sondern auch Linienlagen und deren Intensitäten angegeben wurden.

Die Darstellung der beobachteten d-Werte als Strichdiagramme (54) erlaubte einen direkten Vergleich der Beugungsmuster sowohl untereinander wie auch mit berechneten (55) Linienlagen und Intensitäten. So war es möglich, nicht nur die Ergebnisse von Röntgenstrukturanalysen anhand von Kristalldaten zu beurteilen, sondern auch - unabhängig von den ermittelten Gitterkonstanten - die Verbindungen in Gruppen isotyper Substanzen einzuteilen (siehe Tabelle 2.7.).

Bei der Datensammlung wurden Verbindungen des Typs $MX_{2\pm x}$ mit $x = 0.3$ berücksichtigt; ausschlaggebend für die Zuordnung einer Verbindung zu den Dichalkogeniden waren weniger die angegebene Zusammensetzung (siehe Kap. 1.) als vielmehr der Strukturtyp bzw. das Liniendiagramm.

In Kapitel A 8.1. sind die Strukturdaten und Strichdiagramme der Lanthanidendichalkogenide, in Kapitel A 8.2. die der Actinidendichalkogenide zusammengefaßt.

Anhang 8.1. Die Dichalkogenide der Lanthaniden

Die Ditelluride der Lanthaniden werden als Vertreter des anti-Fe_2As-Typs beschrieben (8,20,134), während die Disul-

fide und die Diselenide in Überstrukturvarianten der anti-Fe_2As-Struktur kristallisieren (5,6,7,39).
Trotz der Analogien zwischen den Strukturen von Disulfiden und Diseleniden werden die Verbindungen der Chalkogenide jeweils in eigenen Kapiteln behandelt.

Anhang 8.1.1. Die Disulfide der Lanthaniden

Bereits 1908 wurden von Biltz (147) als erste Vertreter der Seltenerdsulfide CeS_2 und Ce_2S_3 beschrieben. Heute stehen von allen Lanthanidendisulfiden Strukturdaten zur Verfügung, auch wenn diese nicht immer frei von Widersprüchen sind.
Bei vielen Disulfiden weichen die Kristallsysteme, die von verschiedenen Autoren zu ein und derselben Substanz angegeben werden, voneinander ab. Trotz der unterschiedlichen Beschreibungen lassen sich die Polysulfide der Seltenerdmetalle aufgrund der Ähnlichkeit der Liniendiagramme in nur drei Gruppen isotyper Verbindungen einteilen:

1) die "Lanthan-Gruppe" (mit den Disulfiden von Lanthan bis Neodym)
2) die "Samarium-Gruppe" (mit den Disulfiden von Samarium bis Erbium)
3) die "Thulium-Gruppe" (mit den Disulfiden von Thulium bis Lutetium).

Anhang 8.1.1.1. Die Disulfide der "Lanthan-Gruppe"

In Tabelle A 8.1. sind Strukturdaten der Disulfide von Lanthan, Cer, Praseodym und Neodym zusammengefaßt.

Tabelle A 8.1. Strukturdaten zu den Disulfiden der "Lanthan-Gruppe"

Verbindung	Literatur	Angaben zur Struktur und Anmerkungen
LaS_2	Picon und Patrie, 1956 (111)	kubisch a = 820 pm Z = 8 (MS_2) Darstellung bei 600°C aus den Elementen mit einem Überschuß an Schwefel
LaS_2	Flahaut et al., 1959 (12)	kubisch a = 820 pm Z = 4 (M_2S_4) Darstellung bei 500°C bis 600°C aus den Elementen mit einem 20%igen Überschuß an Schwefel
$LaS_{1.75-1.80}$*	Ring und Tecotzky, 1964 (14)	*tetragonal: a = 816 pm; c = 1665 pm; (c/a = 2.040) +orthorhombisch: a = 817 pm; b = 829 pm; c = 1658 pm
$LaS_{1.94}$+	*ASTM-Kartei Nr. 16-689 +ASTM-Kartei Nr. 16-688	Darstellung bei 850°C (genauere Angaben siehe Originalliteratur) Diffraktometer (CuKα-Strahlung, Nickelfilter) Liniendiagramme setzen sich aus den d-Werten von β-LaS_2 und α-LaS_2 (mit " ° " gekennzeichnet) zusammen.

Tabelle A 8.1. (Fortsetzung)

Verbindung	Literatur	Angaben zur Struktur und Anmerkungen
LaS_2	Toide et al., 1973 (115)	kubisch a = 819 pm
	ASTM-Kartei Nr. 25-1042	Darstellung aus Lanthanoxid und CS_2 bei 600°C, Analyse ergibt Zusammensetzung $LaS_{2.12}$. Diffraktometer (CuKα-Strahlung, Nickelfilter), Liniendiagramm entspricht dem von α-LaS_2.
α-LaS_2	Benazeth et al., 1981 (17)	$P\,2_1/a$ ($LaSe_2$) Z = 4 a = 818 pm b = 813 pm c = 403 pm γ = 90° Darstellung von Kristallen bei 800°C aus einer KCl/KI - Schmelze, keine Röntgenstrukturanalyse, bei 750°C reversible Phasenumwandlung in β-LaS_2. Beobachtete d-Werte von α-LaS_2 und β-LaS_2.
β-LaS_2	Dugué et al., 1978 (7)	siehe Kapitel 2.2.1. (Röntgenstrukturanalyse anhand von Kristalldaten)

Tabelle A 8.1. (Fortsetzung)

Verbindung	Literatur	Angaben zur Struktur und Anmerkungen
CeS_2	Picon und Patrie, 1956 (111)	kubisch a = 812 pm Z = 8 (MS_2) Darstellung siehe LaS_2
CeS_2	Flahaut et al., 1959 (12)	kubisch a = 812 pm Z = 4 (M_2S_4) Darstellung siehe LaS_2 Filmmethoden ($CuK\alpha$-Strahlung, Kameradurchmesser 240 mm) In der Originalliteratur gezeigtes Strichdiagramm entspricht dem von α-LaS_2.
CeS_2	Allbutt und Junkinson, 1967 (112)	kubisch a = 810.4 pm Darstellung aus den Elementen (Ce/S = 1 : 2) Guinier-Technik ($CuK\alpha$-Strahlung) Liniendiagramm entspricht dem von α-LaS_2.

Tabelle A 8.1. (Fortsetzung)

Verbindung	Literatur	Angaben zur Struktur und Anmerkungen
CeS_2	Yanagisawa und Kume, 1973 (113)	orthorhombisch (ß-LaS_2) a = 811 pm b = 1620 pm c = 409 pm Darstellung bei 1000°C und 3.2 GPa bzw. 1500°C und 5.5 GPa aus Mischungen von CeS_2 und Schwefel (1 : 1) bzw. Ce_2S_3 und Schwefel (1 : 3) Filmmethoden (CuKα-Strahlung); das Liniendiagramm entspricht weitgehend dem von ß-LaS_2. Die Ergebnisse der Strukturverfeinerungen anhand von Kristalldaten (45,46) sind in Kapitel 2.2.1. aufgeführt.
PrS_2	Picon und Patrie, 1956 (111)	kubisch a = 808 pm Z = 8 (MS_2) Darstellung siehe LaS_2
PrS_2	Flahaut et al., 1959 (12)	kubisch a = 808 pm Z = 4 (M_2S_4) Darstellung siehe LaS_2

Tabelle A 8.1. (Fortsetzung)

Verbindung	Literatur	Angaben zur Struktur und Anmerkungen
$PrS_{1.7}$ *	Ring und Tecotzky, 1964 (14)	* tetragonal: a = 798 pm, c = 807 pm, (c/a = 1.011)
$PrS_{1.98}$ +	*ASTM-Kartei Nr. 16-466	+ kubisch: a = 806 pm
	+ASTM-Kartei Nr. 16-473	Darstellung bei 785°C (genauere Angaben siehe Originalliteratur)
		Diffraktometer (CuKα-Strahlung, Nickelfilter)
		Die Liniendiagramme entsprechen dem von α-LaS_2.
NdS_2	Picon und Patrie, 1956 (111)	kubisch a = 804 pm Z = 8 (MS_2) Darstellung siehe LaS_2
NdS_2	Flahaut et al., 1959 (12)	kubisch a = 804 pm Z = 4 (M_2S_4) Darstellung siehe LaS_2

Tabelle A 8.1. (Fortsetzung)

Verbindung	Literatur	Angaben zur Struktur und Anmerkungen
NdS_2	Webb und Hall, 1970 (15)	tetragonal (pseudokubisch) a = 801.1 pm (c/a = 1.000) Darstellung aus den Elementen (1 : 2) unter Druck (genaue Bedingungen siehe Originalliteratur) Debye-Scherrer-Technik (CuKα-Strahlung, Nickelfilter, Kameradurchmesser 143.2 mm)
$NdS_{1.95}$	Eliseev et al., 1971 (18) ASTM-Kartei Nr. 26-1278	P 4/nmm (anti-Fe_2As) Z = 2 a = 402.2 pm c = 803.1 pm (c/a = 1.997) Keine Angaben zur Darstellung Filmmethoden (FeKα-Strahlung, MnO_2-Filter,[1)] Kameradurchmesser 57.3 mm) Drastische Intensitätsabweichungen treten zwischen beobachteten und berechneten d-Werten auf; zur Strukturverfeinerung anhand von Kristalldaten siehe Kap. 2.2.1..

1) siehe Anmerkung zu NdS_2 (47)

Tabelle A 8.1. (Fortsetzung)

Verbindung	Literatur	Angaben zur Struktur und Anmerkungen
NdS_2	Eliseev et al., 1972 (47) ASTM-Kartei Nr. 26-1277	P $\bar{4}$b2 Z = 4 a = 804.4 pm c = 803.4 pm (c/a = 0.999)(Originalliteratur: c/a = 1.001) "Ampullen-Methode" Filmmethoden (FeKα-Strahlung, MnO_2-Filter,[1] Kameradurchmesser 57.3 mm) Strukturmodell stellt eine Überstruktur des anti-Fe_2As-Typs dar, die aufgrund der Gitterkonstanten von der ursprünglichen Elementarzelle abgeleitet wurde. Die Indizierung der beobachteten d-Werte weicht von der der berechneten Netzebenenabstände ab.
$NdS_{1.75}$ (Nd_4S_7)	Eliseev et al., 1978 (114)	P $\bar{4}$b2 Z = 2 (Nd_4S_7) a = 791.5 pm c = 802.9 pm (c/a = 1.014) (Artikel über die Polysulfide der Seltenerdmetalle)

1) vielleicht Fehler des Übersetzers (es könnte ein Manganfilter gemeint sein)

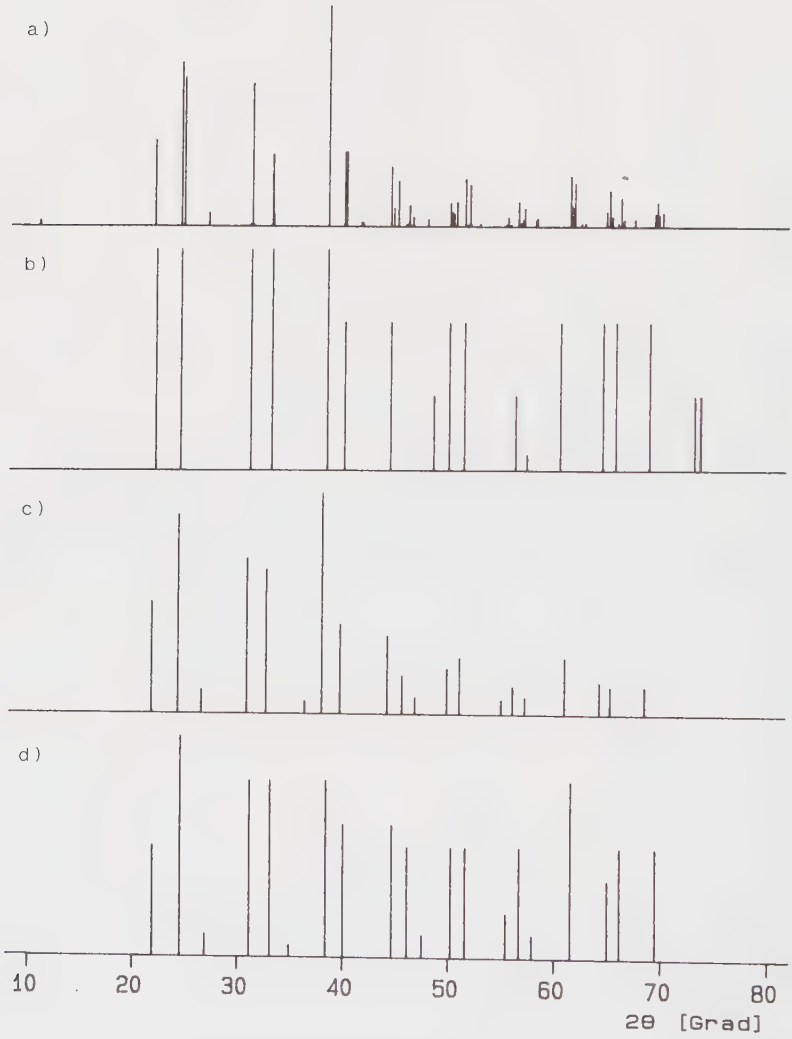


Abbildung A 8.1. Liniendiagramme der Disulfide der "Lanthan-Gruppe"
a) α-LaS_2 (berechnet nach (17) und (5))
b) α-LaS_2 (beobachtet (17))
c) LaS_2 (ASTM-Kartei Nr. 25-1042, (115))
d) CeS_2 (beobachtet (112))

Soweit möglich werden neben den Gitterkonstanten, dem Kristallsystem oder der Raumgruppe auch die Bedingungen angegeben, bei denen die Substanz synthetisiert wurde.

Auffällig sind vor allem einige nichtstöchiometrische Verbindungen; sie scheinen zum Teil Strukturen auszubilden, die mit denen der stöchiometrischen Disulfide verwandt sind. Wie die Metrik zeigt, basieren die tetragonalen bzw. orthorhombischen Elementarzellen auf einer kubischen Grundstruktur - die Achsenverhältnisse bewegen sich immer um ganzzahlige Werte (1 oder 2).

Die Strukturbestimmungen von α-LaS_2 (17) und ß-LaS_2 (7) anhand von Kristalluntersuchungen zeigten, daß es sich um monokline bzw. orthorhombische Überstrukturvarianten des anti-Fe_2As-Typs handelt. Die Pseudosymmetrie der Strukturen, die zum Teil Linienkoinzidenzen zur Folge hat, macht eine richtige Deutung von Pulveraufnahmen im Grunde unmöglich.
In den Abbildungen A 8.1. bis A 8.5. sind die mit dem Programm Lazy-Pulverix (55) berechneten Linienlagen und Intensitäten von α-LaS_2 und ß-LaS_2 den d-Werten gegenübergestellt, die für die Disulfide $MS_{2\pm x}$ ($x = 0.3$) von Lanthan, Cer, Praseodym und Neodym beobachtet worden waren.

Beim Vergleich der Linienmuster in Abbildung A 8.1. und A 8.2. wird deutlich, daß die kubisch bzw. tetragonal beschriebenen Verbindungen LaS_2 (115), CeS_2 (112), $PrS_{1.7}$ und $PrS_{1.98}$ (14) eigentlich zum monoklinen α-LaS_2-Strukturtyp gehören.

Für Neodymdisulfid, das von Benazeth et al. (17) ebenfalls dem α-LaS_2-Typ zugeordnet wird, gibt es zwei weitere Strukturvorschläge von Eliseev und Mitarbeitern (18,47).

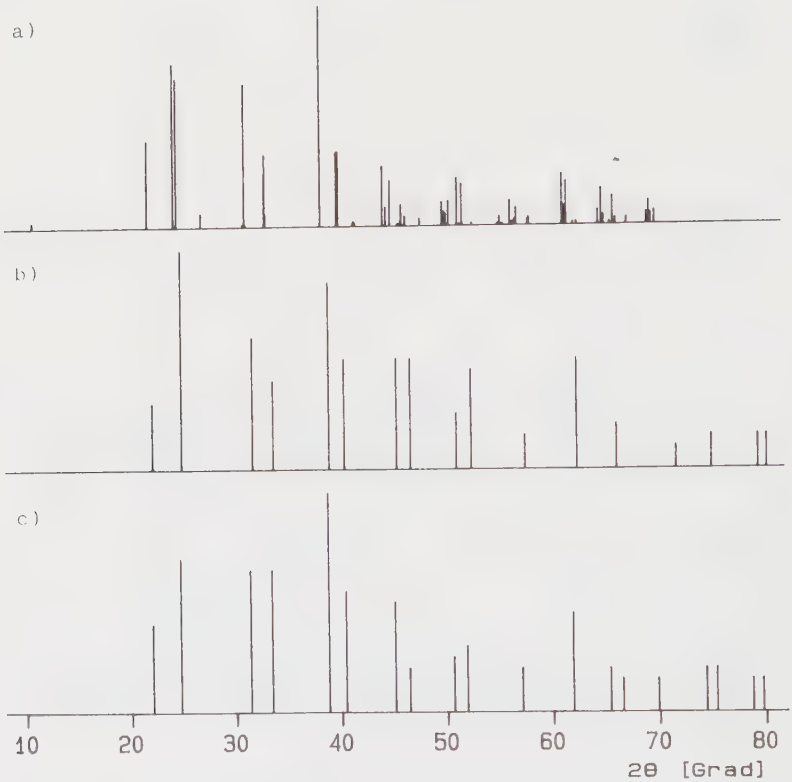


Abbildung A 8.2. Liniendiagramme der Disulfide der "Lanthan-Gruppe"
a) α-LaS_2 (berechnet nach (17) und (5))
b) $PrS_{1.7}$ (ASTM-Kartei Nr. 16-466, (14))
c) $PrS_{1.98}$ (ASTM-Kartei Nr. 16-473, (14))

Untersuchungen von Kristallen ergaben für NdS_2 eine anti-Fe_2As-analoge Struktur mit der Raumgruppe P 4/nmm, wobei der R-Wert der Verfeinerung R = 0.12 betrug (18). In Abbil-

dung A 8.3. ist das Pulverdiagramm von zerriebenen Kristallen (18) zusammen mit den theoretischen Linienlagen und Intensitäten von α-LaS_2 (5,17) und dem Diagramm dargestellt, das für NdS_2 mit der Raumgruppe P 4/nmm berechnet wurde. Die Intensitäten der beobachteten d-Werte weichen stark von denen der theoretischen Netzebenenabstände ab. Es könnte sich um Textureffekte handeln, da die Linienlagen in allen drei Strichdiagrammen übereinstimmen. Aufgrund der verfälschten Intensitäten ist es nicht möglich, die beobachteten d-Werte einem der beiden berechneten Beugungsmuster zuzuordnen.
Filme von NdS_2 in Pulverform zeigten neben dem Hauptmuster einige schwache Überstrukturreflexe (47). Eliseev et al. konstruierten die Überstrukturzelle aus vier Elementarzellen von NdS_2 und übertrugen die Atomlagen der anti-Fe_2As-analogen Subzelle auf die Überstruktur. Die so erhaltenen Positionen ließen sich nur durch die Raumgruppe P $\bar{4}$b2 beschreiben. Die nach dem Strukturmodell in P $\bar{4}$b2 berechneten Linienlagen und Intensitäten sind in Abbildung A 8.3. den beobachteten gegenübergestellt. In den Diagrammen ist neben jeder Linie die Indizierung angegeben. Man erkennt, daß die Intensitäten von theoretischen und beobachteten d-Werten nicht übereinstimmen. Die Reflexe 213 (I_{beob} = 1, I_{max} = 10), 411 (I_{beob} = 1), 214 (I_{beob} = 4) und 413 (I_{beob} = 1) haben die berechneten Intensitäten 0, während die beobachteten Linienlagen 003 und 205 wesentlich stärker als die berechneten sind. Die Indizierung des d-Wertes bei 352 pm mit 012 (in der ASTM-Kartei Nr. 26-1277 nicht übernommen) verstößt gegen die Reflexionsbedingung k = 2n für 0kl-Reflexe. Mit dem vorgeschlagenen Strukturmodell in der Raumgruppe P $\bar{4}$b2 - in einer späteren Veröffentlichung wird der Verbindung die Zusammensetzung Nd_4S_7 mit den Gitterkonstanten a = 791.5 pm und c = 802.9 pm zugeschrieben (114) - lassen sich die Intensitäten der beobachteten d-Werte nur

Abbildung A 8.3. Liniendiagramme der Disulfide der "Lanthan-Gruppe"

a) α-LaS_2 (berechnet nach (17) und (5))
b) NdS_2 (ASTM-Kartei Nr. 26-1278, (18))
c) NdS_2 (berechnet nach (18))
d) NdS_2 (ASTM-Kartei Nr. 26-1277, (47))
e) NdS_2 (berechnet nach (47))

Die Zahlen in den Diagrammen d) und e) geben die Indizierungen der d-Werte an.

? In der ASTM-Kartei nicht indiziert.

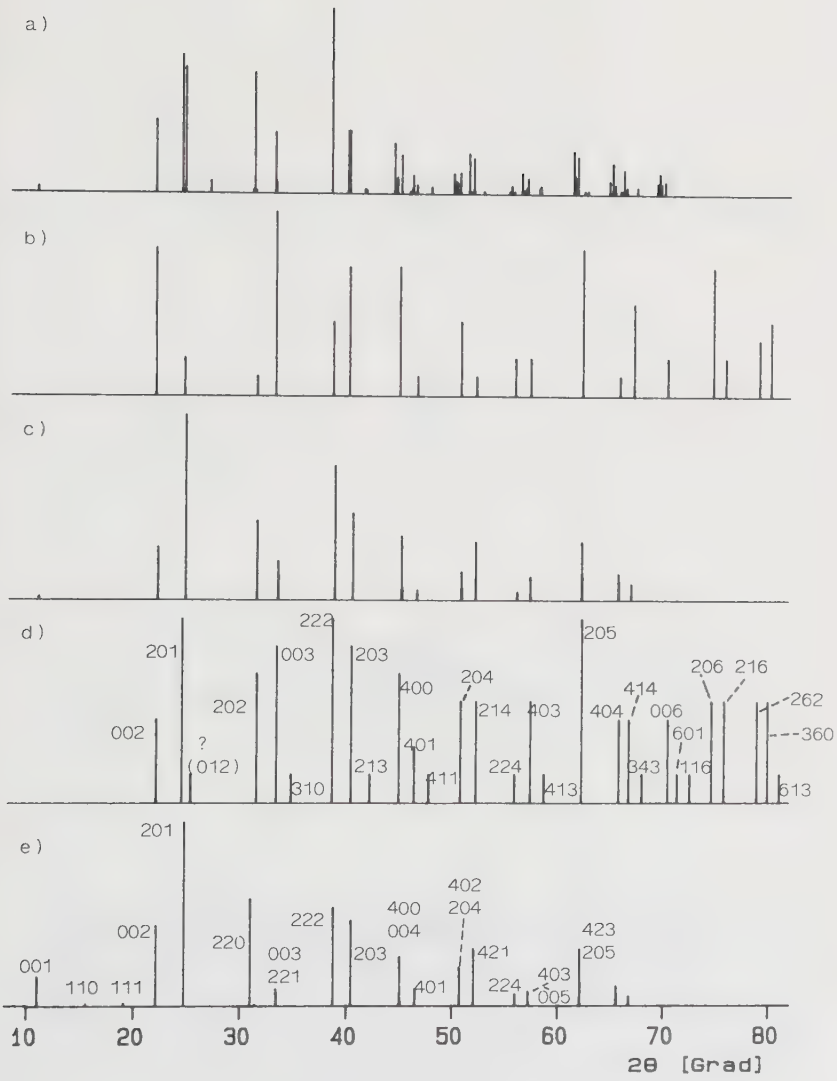


Abbildung A 8.3. Liniendiagramme der Disulfide der "Lanthan-Gruppe"

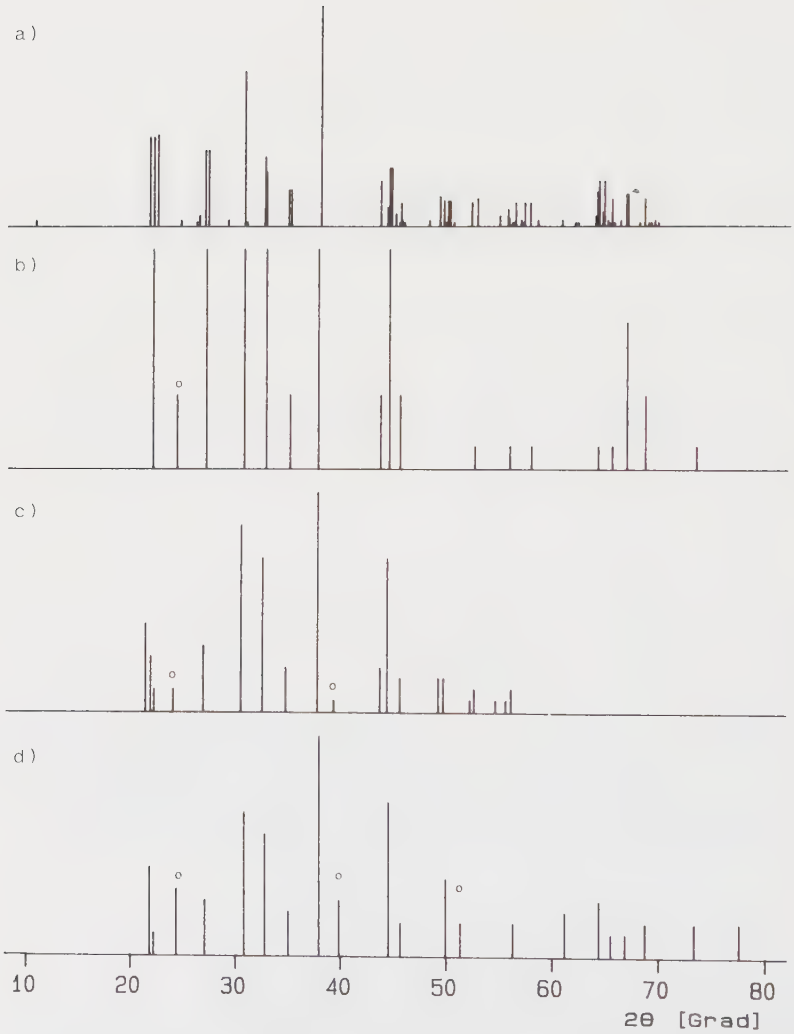


Abbildung A 8.4. Liniendiagramme der Disulfide der "Lanthan-Gruppe"

a) ß-LaS_2 (berechnet nach (7))

b) ß-LaS_2 (beobachtet (17))

c) $LaS_{1.94}$ (ASTM-Kartei Nr. 16-688, (14))

d) $LaS_{1.75-1.80}$ (ASTM-Kartei Nr. 16-689, (14))

° Linien von α-LaS_2

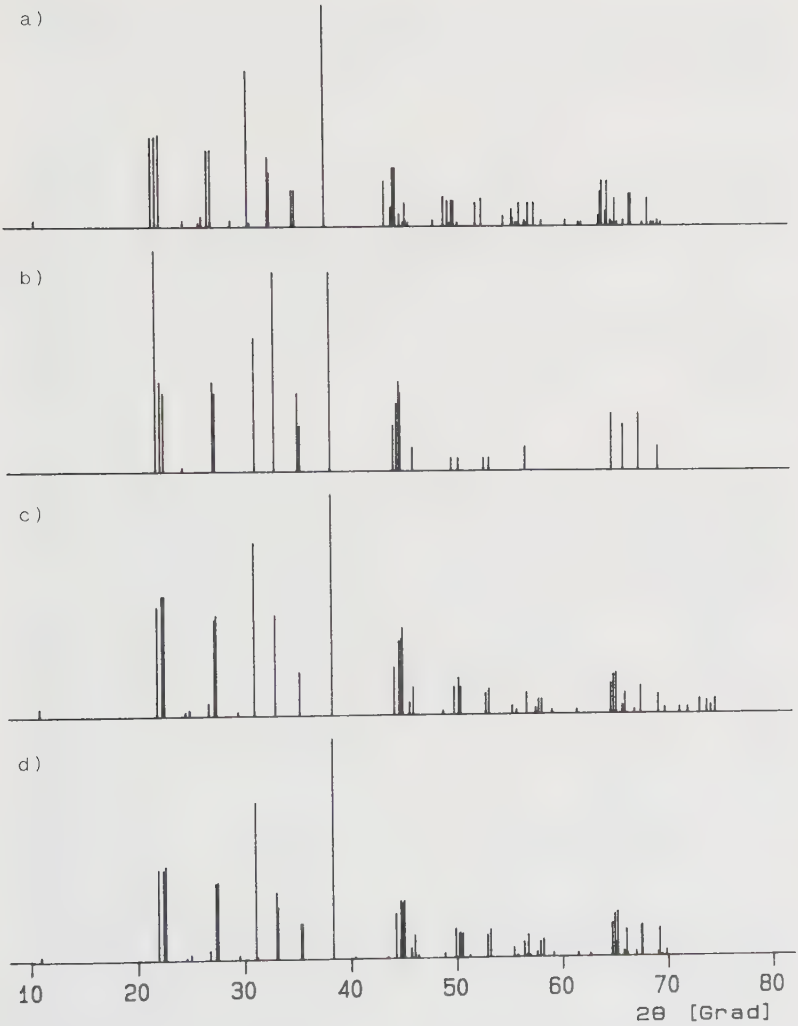


Abbildung A 8.5. Liniendiagramme der Disulfide der "Lanthan-Gruppe"

a) ß-LaS_2 (berechnet nach (7))

b) ß-CeS_2 (beobachtet (113))

c) ß-CeS_2 (ASTM-Kartei Nr. 33-339)

d) ß-CeS_2 (berechnet nach (46))

schlecht wiedergeben; das für α-LaS_2 berechnete Liniendiagramm (5,17) entspricht dem Beugungsmuster besser, wobei jedoch zwei schwache Linien nicht zu indizieren sind.

Abbildung A 8.4. zeigt die Liniendiagramme von ß-LaS_2, die nach Dugué et al. (7) berechnet und von Benazeth und Mitarbeitern (17) beobachtet wurden. Die Pulverdaten, die von Ring und Tecotzky als Netzebenenabstände von $LaS_{1.75-1.80}$ bzw. $LaS_{1.94}$ interpretiert wurden, entsprechen den d-Werten der Hochtemperaturmodifikation ß-LaS_2. Die mit "∘" gekennzeichneten Linien sind als Reflexe von α-LaS_2 zu erklären.

Die beobachteten (113) und die Linienlagen der orthorhombischen Modifikation von CeS_2, die mit den Raumgruppen P nma (46) und P $n2_1a$ (45, ASTM-Kartei Nr. 33-339) berechnet wurden, sind zusammen mit dem theoretischen Diagramm von ß-LaS_2 (7) in Abbildung A 8.5. dargestellt. Zwei Linien der von Yanagisawa und Kume (113) bestimmten Netzebenenabstände weichen bezüglich ihrer Intensität erheblich von den berechneten Werten ab. Da die Pulverdaten von einem Produkt aus Hochdruckversuchen stammen, lassen sich die Intensitätsunterschiede wahrscheinlich auf Texturefekte zurückführen.
Die Ähnlichkeit zwischen den Linienmustern von ß-LaS_2 und der Hochdruckmodifikation von CeS_2 spricht für die Isotypie der beiden Verbindungen. Die in den Raumgruppen P nma und P $n2_1a$ vorgeschlagenen Strukturmodelle können aber mit einer Röntgenstrukturanalyse anhand von Pulverdaten nicht unterschieden werden, da die Liniendiagramme nahezu identisch sind.

Tabelle A 8.2. Strukturdaten zu den Disulfiden der "Samarium-Gruppe"

Verbindung	Literatur	Angaben zur Struktur und Anmerkungen
SmS_2	Picon und Patrie, 1956 (111)	kubisch a = 796 pm Z = 8 (MS_2) Darstellung siehe LaS_2 (Tab. A 8.1.)
$SmS_{1.94}$ * $SmS_{1.89}$ +	Flahaut et al., 1959 (12)	*kubisch: a = 796 pm; Z = 4 (M_2S_x) +tetragonal: a = 788 pm; c = 797 pm; (c/a = 1.011); Z = 4 (M_2S_x) Darstellung siehe LaS_2 (Tab. A 8.1.) Während des Erhitzens bei 500°C im Vakuum entsteht aus der kubischen Phase eine tetragonale Modifikation.
SmS_2	Houston, 1961 (116)	kubisch a = 787 pm Darstellung aus den Elementen bei 600°C Filmmethoden Liniendiagramm entspricht dem von α-LaS_2.

Tabelle A 8.2. (Fortsetzung)

Verbindung	Literatur	Angaben zur Struktur und Anmerkungen
$EuS_{1.9}$	Flahaut et al., 1959 (12)	tetragonal a = 786 pm c = 803 pm (c/a = 1.022) Z = 4 (M_2S_x) Darstellung siehe LaS_2 (Tab. A 8.1.)
EuS_2	Eliseev et al., 1974 (117)	P 4_2/n oder P 4/nmm a = 787.1 pm c = 804 pm c/a = 1.021) Darstellung aus EuS und Schwefel bei 500°C bis 600°C; Untersuchung des Systems Eu/S Filmmethoden (FeKα-Strahlung, MnO_2-Filter,[1] Kameradurchmesser 57.3 mm), photometrische Bestimmung der Reflexintensitäten Liniendiagramm ist dem von α-Las_2 ähnlich, einige Linien spalten jedoch auf.

1) siehe NdS_2 (47) Tabelle A 8.1.

Tabelle A 8.2. (Fortsetzung)

Verbindung	Literatur	Angaben zur Struktur und Anmerkungen
$GdS_{1.9}$	Flahaut et al., 1959 (12)	tetragonal a = 783 pm c = 796 pm (c/a = 1.017) Darstellung siehe LaS_2 (Tab. A 8.1.) Filmmethoden (CuKα-Strahlung, Kameradurchmesser 240 mm) In der Originalliteratur gezeigtes Strichdiagramm entspricht dem von EuS_2.
$GdS_{1.7-1.8}$	Ring und Tecotzky, 1964 (14) ASTM-Kartei Nr. 16-468	tetragonal a = 779 pm c = 792 pm (c/a = 1.017) Darstellung bei 835°C (genaue Angaben siehe Originalliteratur) Diffraktometer (CuKα-Strahlung, Nickelfilter) Liniendiagramm entspricht dem von EuS_2.

Tabelle A 8.2. (Fortsetzung)

Verbindung	Literatur	Angaben zur Struktur und Anmerkungen
GdS_2	Webb und Hall, 1970 (15)	*tetragonal a = 779.6 pm c = 791.6 pm [1] (c/a = 1.015) +tetragonal (pseudokubisch) a = 788.2 pm (c/a = 1.000) Darstellung aus den Elementen (1 : 2) unter Druck (Reaktionsbedingungen siehe Originalliteratur) Debye-Scherrer-Technik (CuKα-Strahlung, Nickelfilter, Kameradurchmesser 143.2 mm, Kapillaren von 0.5 mm Innendurchmesser) +Liniendiagramm entspricht dem von α-LaS_2.
$TbS_{1.74-1.80}$	Ring und Tecotzky, 1964 (14) ASTM-Kartei Nr. 16-465	tetragonal a = 776 pm c = 791 pm (c/a = 1.019) Darstellung bei 850°C (Reaktionszeit 111 h) Röntgentechnik siehe $GdS_{1.7-1.8}$ Die d-Werte gleichen denen von EuS_2.

1) im Originaltext sind 719.6 pm angegeben

Tabelle A 8.2. (Fortsetzung)

Verbindung	Literatur	Angaben zur Struktur und Anmerkungen
TbS_2	Webb und Hall, 1970 (15)	*tetragonal: a = 775.4 pm, c = 786.4 pm, (c/a = 1.014); +tetragonal (pseudokubisch): a = 788.2 pm, (c/a = 1.000) Darstellung aus den Elementen (1 : 2) unter Druck (genaue Reaktionsbedingungen siehe Angaben in der Originalliteratur) Röntgentechnik siehe GdS_2 +Liniendiagramm entspricht dem von α-LaS_2.
TbS_2	Kuz'micheva et al., 1983 (19)	siehe Kapitel 2.2.1. (Röntgenstrukturanalyse mit Kristalldaten)
$DyS_{1.84}$	Flahaut et al., 1959 (12)	tetragonal a = 769 pm c = 785 pm (c/a = 1.021) Darstellung siehe LaS_2 (Tab. A 8.1.)

Tabelle A 8.2. (Fortsetzung)

Verbindung	Literatur	Angaben zur Struktur und Anmerkungen
DyS_2	Webb und Hall, 1970 (15)	*tetragonal: a = 769.6 pm; c = 786.1 pm; (c/a = 1.021) +tetragonal (pseudokubisch): a = 780.9 pm; (c/a = 1.000) Darstellung aus den Elementen (1 : 2) unter Druck (Reaktionsbedingungen siehe Originalliteratur) Röntgentechnik siehe GdS_2 +d-Werte sind mit denen von α-LaS_2 vergleichbar.
$HoS_{1.67-1.72}$	Ring und Tecotzky, 1964 (14) ASTM-Kartei Nr. 16-460	tetragonal a = 766 pm c = 784 pm (c/a = 1.023) Darstellung bei 825°C (Reaktionsbedingungen siehe Originalliteratur) Röntgentechnik siehe $GdS_{1.7-1.8}$ Die Linienlagen entsprechen denen von EuS_2.

Tabelle A 8.2. (Fortsetzung)

Verbindung	Literatur	Angaben zur Struktur und Anmerkungen
HoS_2	Webb und Hall, 1970 (15)	*tetragonal: a = 764.9 pm, c = 783.9 pm, (c/a = 1.025); +tetragonal (pseudokubisch): a = 778.4 pm, (c/a = 1.000) Darstellung aus den Elementen (1 : 2) unter Druck (Reaktionsbedingungen siehe Originalliteratur) Röntgentechnik siehe GdS_2 +d-Werte entsprechen denen von α-LaS_2
ErS_2	Webb und Hall, 1970 (15)	*tetragonal: a = 763.6 pm, c = 781.1 pm, (c/a = 1.023); +tetragonal (pseudokubisch): a = 774.5 pm, (c/a = 1.000) Darstellung aus den Elementen (1 : 2) unter Druck (Reaktionsbedingungen siehe Originalliteratur) Röntgentechnik siehe GdS_2 +d-Werte entsprechen denen von α-LaS_2.

Anhang 8.1.1.2. Die Disulfide der "Samarium-Gruppe"

In Tabelle A 8.2. sind die wichtigsten Daten über die Disulfide der Lanthaniden von Samarium bis Erbium zusammenfaßt. Die Verbindungen kristallisieren in einer tetragonalen Modifikation mit einem c/a-Verhältnis von ungefähr 1 und in einer kubischen (12) Struktur, die von Webb und Hall (15) als pseudokubisch bezeichnet wird und mit der α-LaS_2-Struktur isotyp ist. Die tetragonale Phase stellt wahrscheinlich die Tieftemperaturform, die kubische die Hochtemperaturform dar. Untersuchungen von TbS_2-Kristallen deuten darauf hin, daß die tatsächliche Symmetrie der tetragonalen Modifikation eventuell nur monoklin ist ((19), siehe Kap. 2.2.1.).

Von SmS_2 wurde in der Regel nur die α-LaS_2-analoge, pseudokubische Variante, die bei 600°C synthetisiert worden war, gefunden (12,111,116). Die beobachteten d-Werte (116) sind in Abbildung A 8.6. zusammen mit den theoretischen Linienlagen und Intensitäten von α-LaS_2 (5,17) dargestellt.
Beim Versuch, Samariumdisulfid im Vakuum bei 500°C zu entschwefeln, wandelte sich die pseudokubische in die "tetragonale" Modifikation um. Es könnte sich dabei um einen reversiblen Phasenübergang handeln, bei dem im Bereich von 500°C bis 600°C aus einer "tetragonalen" Tieftemperaturform eine α-LaS_2-analoge, pseudokubische Hochtemperaturform entsteht und umgekehrt.
Ausgehend von den Reaktionsbedingungen muß die Phasenumwandlung bei den Disulfiden der Seltenerdmetalle von Europium bis Erbium bei wesentlich höheren Temperaturen stattfinden. Die pseudokubische Form von EuS_2 kann sich erst ab 600°C (12,117), die der Disulfide von Gadolinium, Terbium, Holmium, Erbium und wahrscheinlich auch von Dysprosium

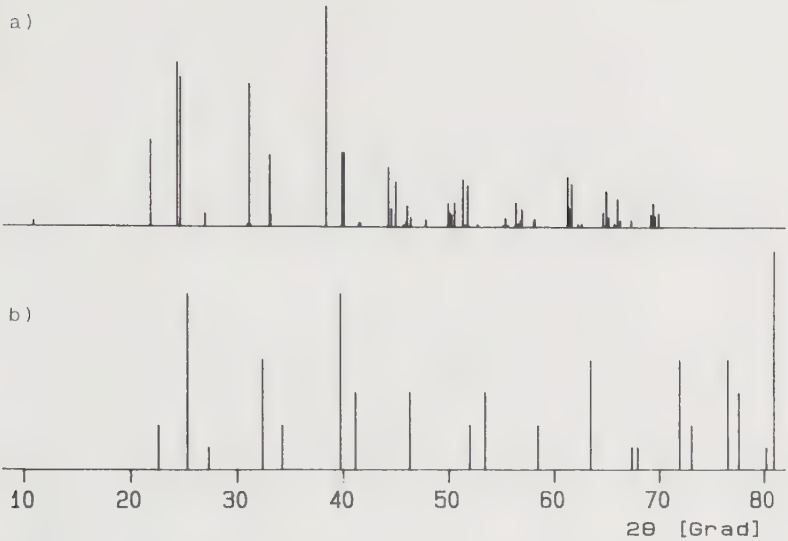


Abbildung A 8.6. Liniendiagramme der Disulfide der "Samarium-Gruppe"
a) α-LaS_2 (berechnet nach (17) und (5))
b) SmS_2 (beobachtet (116))

erst oberhalb von 825°C (12,14) bilden, falls nicht - wie bei den Disulfiden der "Lanthan-Gruppe" beobachtet - zuvor eine Zersetzung zum Sesquisulfid eintritt (7). In Abbildung A 8.9. sind die Liniendiagramme der als kubisch (12) bzw. pseudokubisch (15) beschriebenen Disulfide der "Samarium-Gruppe" und der "Thulium-Gruppe" zusammen mit den berechneten d-Werten von α-LaS_2 (5,17) dargestellt. Bis auf wenige, extrem schwache Linien stimmen alle Diagramme überein; die als pseudokubisch oder kubisch beschriebenen Modifikationen kristallisieren wahrscheinlich in der α-LaS_2-Struktur.

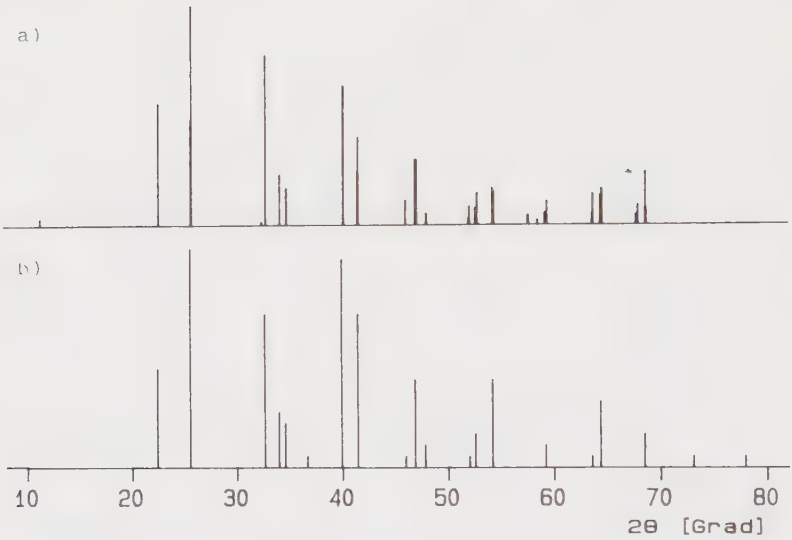


Abbildung A 8.7. Liniendiagramme der Disulfide der "Samarium-Gruppe"
a) TbS_2 (berechnet nach (19))
b) $TbS_{1.74-1.80}$ (ASTM-Kartei Nr. 16-465, (14))

Das Liniendiagramm von TbS_2, das nach den von Kuz'micheva et al. (19) anhand von Kristalldaten bestimmten Ortskoordinaten berechnet wurde, entspricht den beobachteten (14) d-Werten der "tetragonalen" Modifikation von TbS_2 (siehe Abbildung A 8.7.). Die Besetzungsparameter, die von den russischen Autoren (19) für die Schwefelatome verfeinert wurden (siehe Kap. 2.2.1.), deuten aber darauf hin, daß das vorgeschlagene Strukturmodell nicht korrekt ist.

Die Pulverdiagramme der "tetragonalen" Phasen EuS_2, $GdS_{1.7-1.8}$, $TbS_{1.74-1.80}$, $HoS_{1.67-1.72}$ und die für

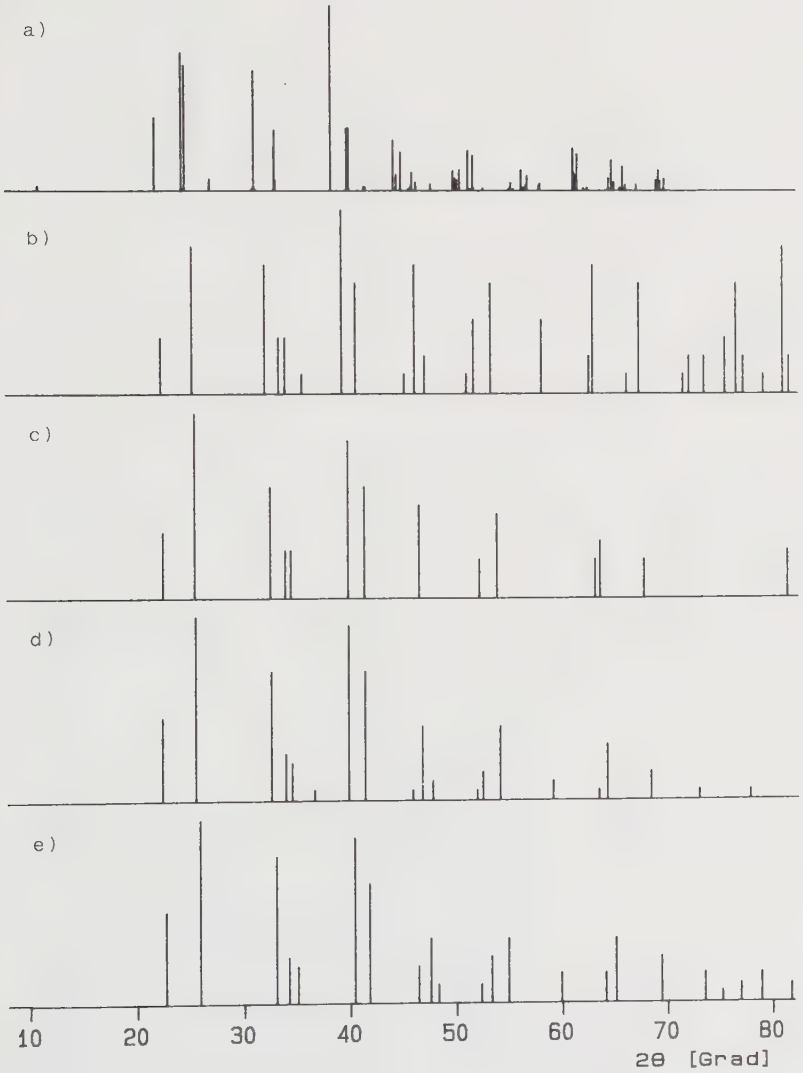


Abbildung A 8.8. Liniendiagramme der Disulfide der "Samarium-Gruppe"
(Legende siehe folgende Seite)

Abbildung A 8.8. Liniendiagramme der Disulfide der "Samarium-Gruppe"

a) α-LaS_2 (berechnet nach (17) und (5))

b) EuS_2 (beobachtet (117))

c) $GdS_{1.7-1.8}$ (ASTM-Kartei Nr. 16-468, (14))

d) $TbS_{1.74-1.80}$ (ASTM-Kartei Nr. 16-465, (14))

e) $HoS_{1.67-1.72}$ (ASTM-Kartei Nr. 16-460, (14))

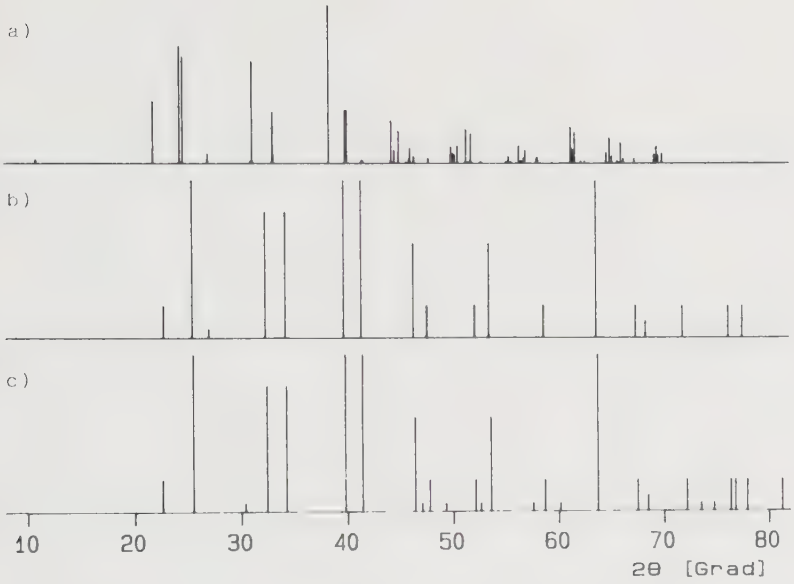


Abbildung A 8.9. Liniendiagramme der pseudokubischen Hochdruckmodifikationen der Seltenerddisulfide nach Webb und Hall (15)
a) α-LaS_2 (berechnet nach (17) und (5))
b) GdS_2 (beobachtet)
c) TbS_2 (beobachtet)

Abbildung A 8.9. (Fortsetzung)

d) α-LaS_2 (berechnet nach (17) und (5))

e) DyS_2
f) HoS_2
g) ErS_2 } (beobachtet)
h) YbS_2
i) TmS_2

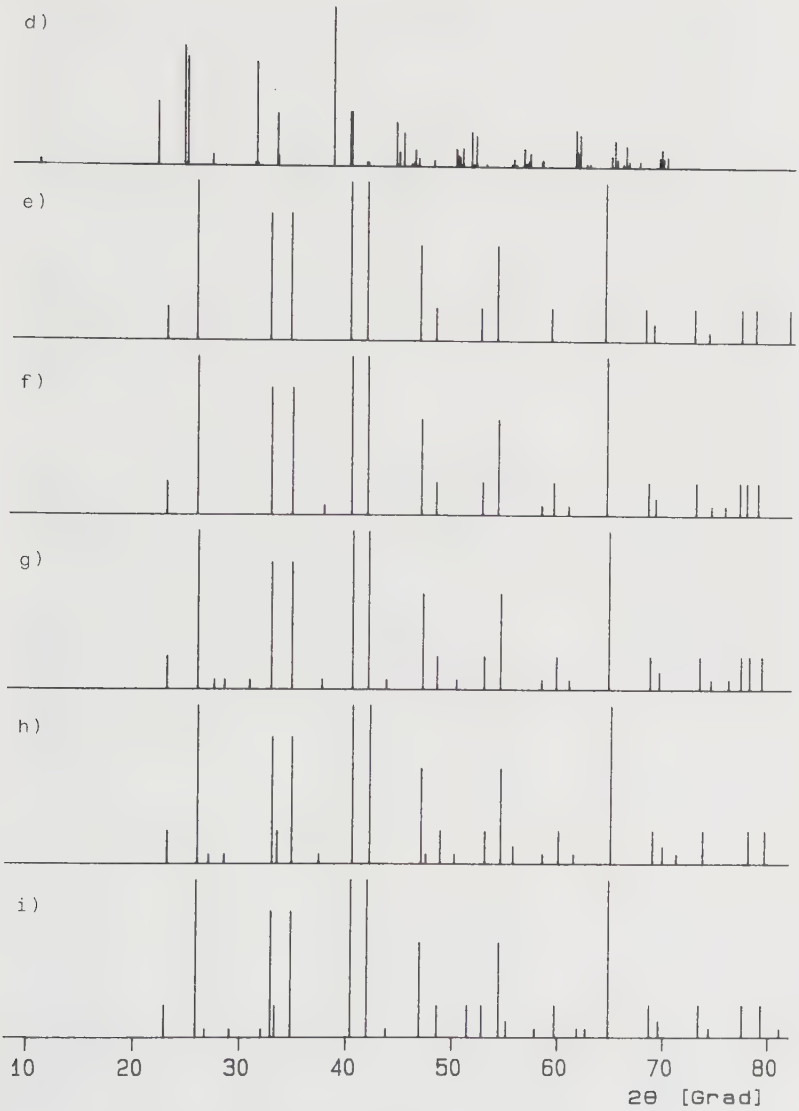


Abbildung A 8.9. (Fortsetzung)

α-LaS_2 (5,17) berechneten Netzebenenabstände sind in Abbildung A 8.8. dargestellt. Die Beugungsmuster der beiden Strukturtypen sind sich weitgehend ähnlich; im Diagramm der tetragonalen Phase spalten jedoch einige Linien auf. Wahrscheinlich besitzt die Struktur der "tetragonalen" Modifikation wie die von α-LaS_2 eine weniger hohe Symmetrie als es den Anschein hat. Der Versuch, die tatsächliche Struktur aus den d-Werten zu bestimmen, dürfte ebenso zum Scheitern verurteilt sein, wie im Falle der Disulfide der "Lanthan-Gruppe"; Voraussetzung für die Bestimmung der Raumgruppe und eine sinnvolle Verfeinerung der Atomparameter ist wahrscheinlich eine gründliche Untersuchung von Kristallen.

Webb und Hall (15) präparierten u.a. die Disulfide von Gadolinium, Terbium, Dysprosium, Holmium und Erbium unter Druck. Bei niedrigen Drücken bildete sich zunächst die "tetragonale" Phase, bei höheren die pseudokubische, α-LaS_2-analoge. Ähnlich wie im Fall von CeS_2 (45,113) ist die Darstellung der Hochtemperaturmodifikation bei einigen Disulfiden der "Samarium-Gruppe" vielleicht ebenfalls erst unter Druck möglich. Die geäußerten Vermutungen könnten nur durch genaue Untersuchungen der Strukturen der beiden Modifikationen und ihrer Stabilitätsbereiche - auch unter Normalbedingungen -belegt werden.

Tabelle A 8.3. Strukturdaten zu den Disulfiden der "Thulium-Gruppe"

Verbindung	Literatur	Angaben zur Struktur und Anmerkungen
TmS_2	Webb und Hall, 1970 (15)	*tetragonal: a = 761.0 pm, c = 778.4 pm, (c/a = 1.023); +tetragonal (pseudokubisch): a = 774.5 pm, (c/a = 1.000) Darstellung aus den Elementen (1 : 2) unter Druck (Reaktionsbedingungen siehe Originalliteratur) Röntgentechnik siehe GdS_2 (Tabelle A 8.2.) *d-Werte entsprechen denen von EuS_2. +Liniendiagramm ist dem von α-LaS_2 ähnlich.
YbS_2	Webb und Hall, 1970 (15)	*tetragonal: a = 757.8 pm, c = 776.7 pm, (c/a = 1.025); +tetragonal (pseudokubisch): a = 772.2 pm, (c/a = 1.000) Darstellung aus den Elementen (1 : 2) unter Druck (genaue Angaben siehe Originalliteratur) Röntgentechnik siehe GdS_2 (Tab. A 8.2.) *Linienlagen sind denen von EuS_2 ähnlich. +d-Werte entsprechen denen von α-LaS_2.

Tabelle A 8.3. (Fortsetzung)

Verbindung	Literatur	Angaben zur Struktur und Anmerkungen
YbS_2	Teske, 1974 (48)	Röntgenstrukturanalyse anhand von Kristalldaten (siehe Kap. 2.2.2.)
$YbS_{1.7}$	Eliseev et al., 1976 (118)	*P 4/nmm (anti-Fe_2As) Z = 2 a = 384.2 pm c = 774.7 pm (c/a = 2.016) R = 0.17 +P $\bar{4}$b2 (NdS_2 (47)) Z = 8 a = 757.3 pm c = 776.4 pm (c/a = 1.025) R = 0.083 Darstellung aus den Elementen bzw. aus Yb_2S_3 und Schwefel unter Druck (Reaktionsbedingungen siehe Originalliteratur). Keine Angaben von d-Werten Die ASTM-Karten Nr. 31-1459 und Nr. 31-1458 geben die mit den Atomkoordinaten nach (118) berechneten d-Werte wieder (zur Problematik der Raumgruppe P $\bar{4}$b2 von NdS_2 siehe Tabelle A 8.1.).

Tabelle A 8.3. (Fortsetzung)

Verbindung	Literatur	Angaben zur Struktur und Anmerkungen
LuS_2	Webb und Hall, 1970 (15)	*tetragonal a = 756.0 pm c = 775.1 pm (c/a = 1.025) +tetragonal (pseudokubisch) a = 768.7 pm (c/a = 1.000) Darstellung aus den Elementen (1 : 2) unter Druck (Details siehe Originalliteratur); Versuche, die pseudokubische Phase zu synthetisieren, führten nur zu Mischungen aus der tetragonalen und der pseudokubischen Phase. Röntgentechnik siehe GdS_2 (Tab. A 8.2.) *Die d-Werte entsprechen denen von EuS_2.

Abbildung A 8.10. Liniendiagramme von Ytterbiumdisulfiden
a) YbS_2 (berechnet nach (48))
b) YbS_2 - pseudokubisch (beobachtet (15))
c) YbS_2 - tetragonal (beobachtet (15))
d) $Yb_2S_{3.4}$ (ASTM-Kartei Nr. 31-1458, berechnet nach (118))
e) $Yb_8S_{13.6}$ (ASTM-Kartei Nr. 31-1459, berechnet nach (118))

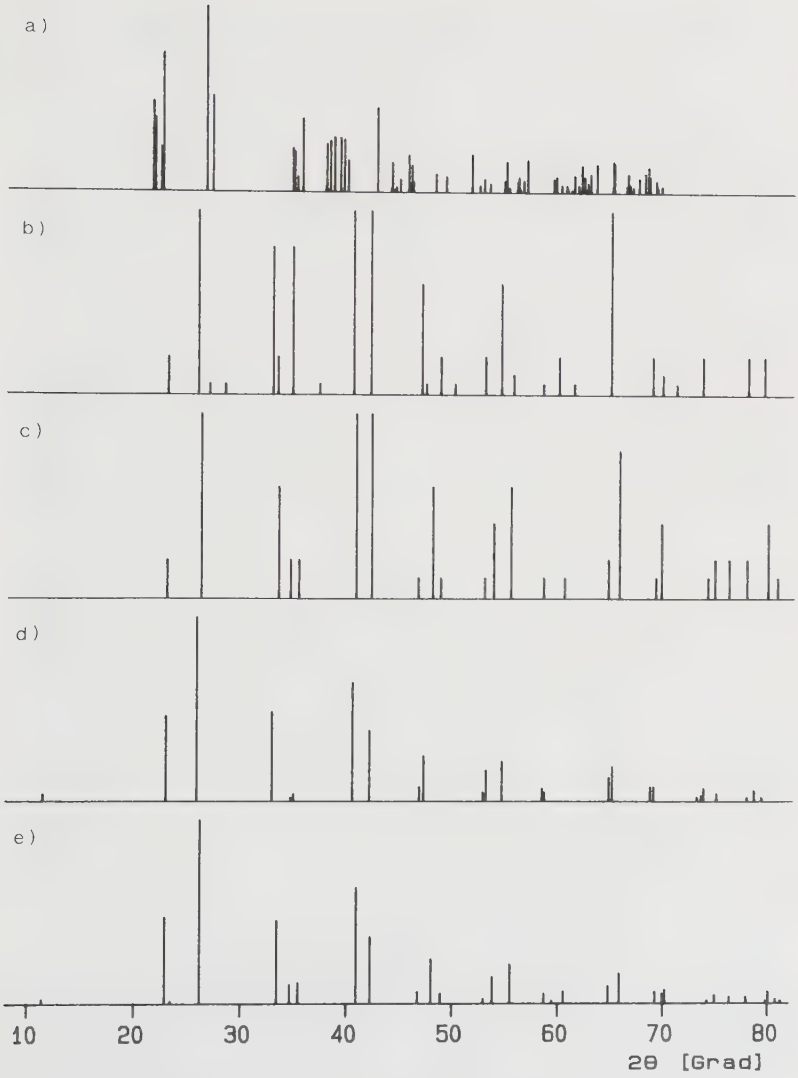


Abbildung A 8.10. Liniendiagramme von Ytterbiumdisulfiden

Anhang 8.1.1.3. Die Disulfide der "Thulium-Gruppe"

Einen Überblick über die Strukturtypen, mit denen die Disulfide von Thulium, Ytterbium und Lutetium beschrieben werden, gibt Tabelle A 8.3. Bei allen Phasen, bis auf die in einer nicht näher erläuterten "Ammonothermalsynthese" gezogenen Kristalle von YbS_2 (48), handelt es sich um Hochdruckpräparate (15). Die Liniendiagramme der Substanzen gleichen zwar denen der Disulfide der "Samarium-Gruppe", aber die Verbindungen sind nach Ring und Tecotzky (14) unter normalen Reaktionsbedingungen nicht zu synthetisieren. Da die von Teske (48) für YbS_2-Kristalle beschriebene monokline Struktur mit der Raumgruppe C 2/c eine neue Variante darstellt (Kap. 2.2.2.), scheint es gerechtfertigt, die Disulfide der "Thulium-Gruppe" gesondert zu behandeln.

Abbildung A 8.9. zeigt, daß die von Webb und Hall (15) als pseudokubisch beschriebenen Disulfide der "Thulium-Gruppe" und der "Samarium-Gruppe" fast identische Linienmuster besitzen. Die beobachteten Linienlagen und Intensitäten entsprechen im großen und ganzen den für α-LaS_2 (5,17) berechneten Werten. Die schwachen Reflexe, die in den Diagrammen von YbS_2 und TmS_2 zusätzlich auftreten, lassen sich nicht eindeutig erklären. Es könnte sich sowohl um das Beugungsmuster einer Fremdsubstanz als auch um Überstrukturlinien handeln.

Während die Strukturbestimmung für α-LaS_2 (17), das von Flahaut (12) als kubisch charakterisiert worden war, eine anti-Fe_2As-Überstruktur mit der Raumgruppe P 2_1/a ergab, soll die entsprechende Phase von Ytterbiumdisulfid in einer anti-Fe_2As-analogen Struktur mit der Raumgruppe P 4/nmm kristallisieren (118). Die Verfeinerung des Modells anhand von Pulverdaten führte nur zu einem R-Wert

von R = 0.17. Nicht nur der Strukturvorschlag, sondern auch die angegebene Zusammensetzung von $YbS_{1.7}$, die durch die Berechnungen überprüft wurde, erscheint bei einem Gütefaktor von 0.17 fraglich.

Für die "tetragonale" Modifikation schlagen Eliseev und Mitarbeiter (118) eine NdS_2-analoge Struktur mit der Raumgruppe $P\bar{4}b2$ vor; die Verfeinerung des Überstrukturmodells ergab für $YbS_{1.7}$ einen R-Wert von 0.083. Die Diskrepanzen, die im Falle von NdS_2 zwischen dem Indizierungsvorschlag der russischen Autoren (47) für die beobachteten Netzebenenabstände und dem mit der Raumgruppe $P\bar{4}b2$ berechneten Linienlagen und Intensitäten bestehen, wurden bereits in Kapitel 8.1.1.1. erläutert.

In Abbildung A 8.10. sind Strichdiagramme von Ytterbiumdisulfiden zusammengestellt. Die Linienlagen, die nach den von Teske (48) verfeinerten Atomkoordinaten berechnet wurden, weichen völlig von denen der anderen Diagramme ab. Eliseev et al. (118) veröffentlichten keine beobachteten und indizierten d-Werte von $YbS_{1.7}$. Zwar stimmt das für $Yb_8S_{13.6}$ berechnete Diagramm (ASTM-Kartei Nr. 31-1459) weitgehend mit den für die "tetragonale" Phase beobachteten Daten (15) überein - doch weil das nicht korrekte Modell der NdS_2-Struktur (47) nur übertragen wurde, bleiben Zweifel, ob es die Struktur von Ytterbiumdisulfid richtig beschreibt.

Mit den Ortsparametern, die Eliseev et al. (118) für die anti-Fe_2As-analoge Modifikation angeben, wurde ein theoretisches Beugungsmuster berechnet (ASTM-Kartei Nr. 31-1458). Die für die pseudokubische YbS_2-Phase beobachteten d-Werte (15) lassen sich aber weder dem anti-Fe_2As-analogen Liniendiagramm (Abb. A 8.10.) noch dem Diagramm von α-LaS_2 (siehe Abb. A 8.9.) eindeutig zuordnen.

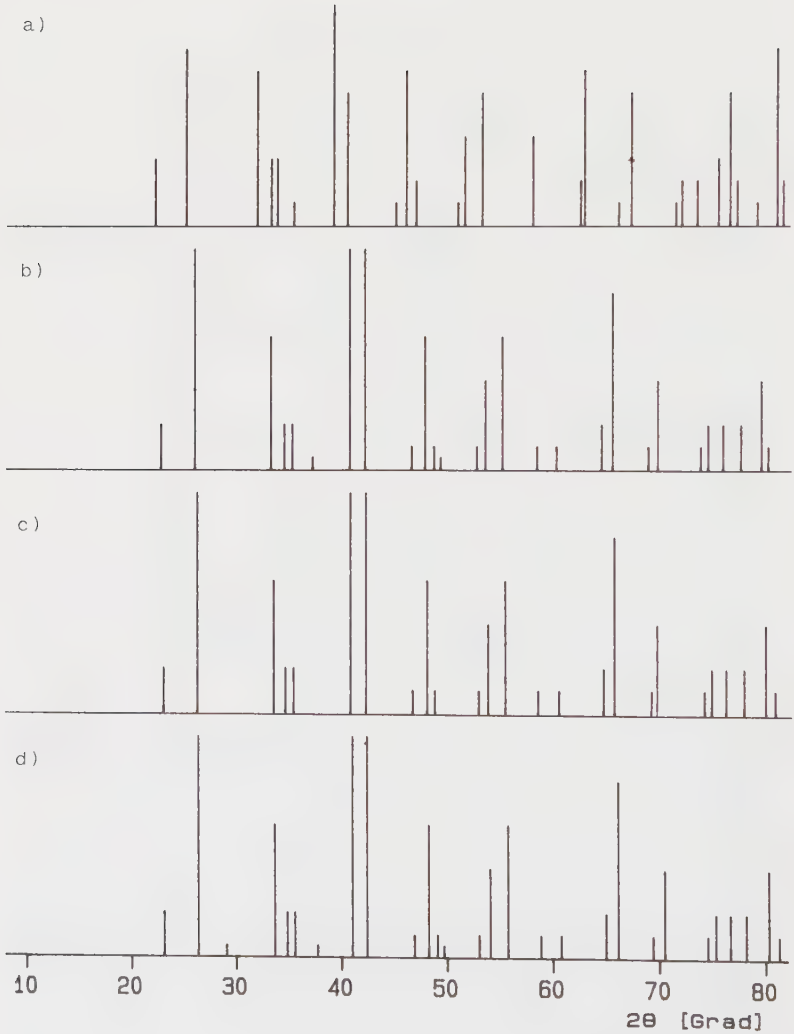


Abbildung A 8.11. Liniendiagramme der tetragonalen Hochdruckphasen der "Thulium-Gruppe" nach Webb und Hall (15)

a) EuS_2 (beobachtet (117))
b) TmS_2 (beobachtet (15))
c) YbS_2 (beobachtet (15))
d) LuS_2 (beobachtet (15))

In Abbildung A 8.11. sind die Linienmuster der als tetragonal beschriebenen Phasen von EuS_2 (117), TmS_2, YbS_2 und LuS_2 (15) einander gegenübergestellt. Die beobachteten d-Werte und Intensitäten sind fast völlig identisch; die "tetragonale" Modifikation der Disulfide der "Thulium-Gruppe" besitzt wahrscheinlich eine Struktur, die der von EuS_2 isotyp ist (vgl. Abb. A 8.8. und Abb. A 8.9.).

Anhang 8.1.2. Die Diselenide der Lanthaniden

Zu den Strukturen der Lanthanidendiselenide werden ähnlich vielfältige Vorschläge wie zu denen der Disulfide gemacht. Eine gründliche Röntgenstrukturanalyse anhand von Kristalldaten gibt es nur von $LaSe_2$ (5,6) (Kap. 2.2.1.). $CeSe_2$ ist isostrukturell; doch da die Kristalle des $LaSe_2$-Typs zur Zwillingsbildung neigen (5,6,17) und dies bei $CeSe_2$ nicht erkannt worden war, konnte die Struktur nicht befriedigend verfeinert werden (43,44). Der Versuch, die Struktur von $ErSe_2$-Kristallen zu klären, scheiterte (39).

Die Pulverdiagramme der Diselenide werden mit steigender Ordnungszahl des Metallatoms immer linienreicher und damit schwieriger zu interpretieren. Aufgrund der Ähnlichkeiten zwischen den Beugungsmustern wurden die Verbindungen in drei Gruppen isotyper Verbindungen eingeteilt:

1) die "Lanthan-Gruppe" (mit den Diseleniden von Lanthan, Cer, Praseodym und Neodym)
2) die "Samarium-Gruppe" (mit den Diseleniden von Samarium, Europium und Gadolinium)
3) die "Terbium-Gruppe" (mit den Diseleniden von Terbium bis Lutetium).

Tabelle A 8.4. Strukturdaten zu den Diseleniden der "Lanthan-Gruppe"

Verbindung	Literatur	Angaben zur Struktur und Anmerkungen
$LaSe_2$	Benacerraf et al., 1959 (13)	tetragonal (Z = 4 (M_2Se_4)) a = 848.7 pm c = 855.7 pm (c/a = 1.008) Darstellung aus den Elementen bei 450°C bis 1250°C in Wasserstoffatmosphäre (Wasserstoff wird bei 450°C zuerst über Selen, anschließend über das Metall geleitet)
$LaSe_2$ * $LaSe_{1.75}$ + (La_4Se_7)	Eliseev und Yarembash, *1966 (34), +1967 (35)	siehe $NdSe_2$ und $NdSe_{1.75}$; Untersuchungen an Kristallen (vgl. Kap. 2.2.1.)
$LaSe_2$	Wang und Steinfink, 1967 (39)	P 4/nmm Z = 8 a = 846.8 pm c = 852.9 pm (c/a = 1.007) Darstellung aus den Elementen (1 : 2) bei Temperaturen unter 800°C anti-Fe_2As-Überstruktur

Tabelle A 8.4. (Fortsetzung)

Verbindung	Literatur	Angaben zur Struktur und Anmerkungen
$LaSe_2$	Guittard und Lozac'h, 1971 (119)	tetragonal (Z = 8) a = 847 pm c = 854 pm (c/a = 1.008) anti-Fe_2As-Überstruktur
$LaSe_2$	Benazeth et al., 1975 (120) 1977 (42) 1982 (5,6)	Darstellung von Kristallen, deren Strukturen zunächst für monoklin und triklin gehalten wurden. Nachdem die Zwillingsgesetze erkannt worden waren, konnte die Struktur verfeinert werden (siehe Kap. 2.2.1.).
$LaSe_2$	ASTM-Kartei Nr. 19-651 (private communication)	C mma a = 1682 pm b = 1702 pm c = 1254 pm Diffraktometer (CuKα-Strahlung, Nickelfilter) Die beobachteten d-Werte entsprechen den nach (5) berechneten.

Tabelle A 8.4. (Fortsetzung)

Verbindung	Literatur	Angaben zur Struktur und Anmerkungen
$CeSe_2$	Benacerraf et al., 1959 (13)	tetragonal (Z = 4 (M_2Se_4)) a = 850.7 pm c = 844.7 pm (c/a = 1.007) Darstellung siehe $LaSe_2$
$CeSe_2$ * $CeSe_{1.75}$ + (Ce_4Se_7)	Eliseev und Yarembash, *1966 (34) +1967 (35)	siehe $NdSe_2$ und $NdSe_{1.75}$; Untersuchungen an Kristallen (vgl. Kap. 2.2.1.)
$CeSe_2$	Wang und Steinfink, 1967 (39)	P 4/nmm Z = 8 a = 843.9 pm c = 848.9 pm (c/a = 1.006) Darstellung siehe $LaSe_2$ anti-Fe_2As-Überstruktur

Tabelle A 8.4. (Fortsetzung)

Verbindung	Literatur	Angaben zur Struktur und Anmerkungen
$CeSe_2$	Marcon und Pascard, 1966 (121)	tetragonal a = 842.1 pm c = 848.2 pm (c/a = 1.007) Überprüfung der Symmetrie mit Kristalluntersuchungen
$CeSe_2$	Marcon und Pascard, 1968 (43), Marcon, 1969 (44)	Röntgenstrukturanalyse von Kristallen (siehe Kap. 2.2.1.)
$CeSe_2$	ASTM-Kartei Nr. 19-282 (private communication)	C mma a = 1670 pm b = 1682 pm c = 1245 pm Diffraktometer (CuKα-Strahlung, Nickelfilter) Das Liniendiagramm entspricht dem von $LaSe_2$.

Tabelle A 8.4. (Fortsetzung)

Verbindung	Literatur	Angaben zur Struktur und Anmerkungen
$PrSe_2$	Benacerraf et al., 1959 (13)	tetragonal (Z = 4 (M_2Se_4)) a = 838.7 pm c = 845.7 pm (c/a = 1.008) Darstellung siehe $LaSe_2$
$PrSe_2$* $PrSe_{1.75}$+ (Pr_4Se_7)	Eliseev und Yarembash, *1966 (34), +1967 (35)	siehe $NdSe_2$ und $NdSe_{1.75}$; Untersuchungen an Kristallen (vgl. Kap. 2.2.1.)
$PrSe_{1.75}$ (Pr_4Se_7)	Yarembash et al., 1966 (36)	P 4/mbm (Z = 2 (Pr_4Se_7) a = 844 pm c = 849 pm (c/a = 1.006) Transportreaktion zur Züchtung von Kristallen Filmmethoden (CuKα-, MoKα-Strahlung bei den Untersuchungen der Kristalle, FeKα-Strahlung für die von Pulvern (Kameradurchmesser 57.3 mm)) Das beobachtete Liniendiagramm ist nicht eindeutig zuzuordnen. (siehe $NdSe_{1.75}$)

Tabelle A 8.4. (Fortsetzung)

Verbindung	Literatur	Angaben zur Struktur und Anmerkungen
$PrSe_{1.9-x}$	Yarembash et al., 1966 (36)	P 4/nmm (anti-Fe_2As) Z = 2 a = 417 pm c = 840 pm (c/a = 2.014) Transportreaktion zur Züchtung von Kristallen Röntgentechnik siehe $PrSe_{1.75}$ (36) Das Liniendiagramm entspricht dem von $LaSe_2$.
$PrSe_{2.33}$ (Pr_3Se_7)	Yarembash et al., 1966 (36)	Keine Angaben zur Struktur Röntgentechnik siehe $PrSe_{1.75}$ (36) Die d-Werte sind mit denen von $LaSe_2$ vergleichbar.
$PrSe_2$	ASTM-Kartei Nr. 19-1011 (private communication)	C mma a = 1640 pm b = 1678 pm c = 1234 pm Diffraktometer ($CuK\alpha$-Strahlung, Nickelfilter) Das Liniendiagramm entspricht dem von $LaSe_2$.

Tabelle A 8.4. (Fortsetzung)

Verbindung	Literatur	Angaben zur Struktur und Anmerkungen
$NdSe_2$	Benacerraf et al., 1959 (13)	tetragonal (Z = 4 (M_2Se_4)) a = 834.7 pm c = 842.7 pm (c/a = 1.009) Darstellung siehe $LaSe_2$
$NdSe_2$ ($NdSe_{2-x}$)	Eliseev und Yarembash, 1966 (34)	P 4/nmm Z = 2 a = 413 pm c = 840 pm (c/a = 2.034) Transportreaktion zur Züchtung von Kristallen Keine Angaben zur Methode, mit der die Pulverdaten bestimmt wurden. Beobachtete d-Werte stimmen mit denen von $LaSe_2$ weitgehend überein. $LaSe_2$, $CeSe_{2-x}$, $PrSe_{2-x}$, $NdSe_{2-x}$ und $SmSe_{2-x}$ werden als isostrukturell beschrieben und mit Kristalltyp I bezeichnet (siehe Kap. 2.2.1.).

Tabelle A 8.4. (Fortsetzung)

Verbindung	Literatur	Angaben zur Struktur und Anmerkungen
$NdSe_{1.75}$ (Nd_4Se_7)	Eliseev und Yarembash, 1967 (35)	P $2_1/a$ Z = 2 (M_4Se_7) a = 826.4 pm b = 826.4 pm c = 840.3 pm $\beta \approx 90°$ Transportreaktion zur Züchtung von Einkristallen Röntgentechnik siehe $PrSe_{1.75}$ (36) La_4Se_7, Ce_4Se_7, Pr_4Se_7, Nd_4Se_7 und Sm_4Se_7 werden als isostrukturell beschrieben. Es dürfte sich um die Kristalle handeln, die in (35) als Typ II bezeichnet werden. Pr_4Se_7 hat nicht die in (36) bestimmte Raumgruppe P 4/mbm, sondern P $2_1/a$ (siehe Kap. 2.2.1.).
$NdSe_2$	ASTM-Kartei Nr. 19-816 (private communication)	C mma a = 1629 pm b = 1670 pm c = 1231 pm Diffraktometer (CuK_α-Strahlung, Nickelfilter) Das Liniendiagramm entspricht dem von $LaSe_2$.

Tabelle A 8.4. (Fortsetzung)

Verbindung	Literatur	Angaben zur Struktur und Anmerkungen
$NdSe_2$	Wang und Steinfink, 1967 (39)	P 4/nmm Z = 8 a = 827.3 pm c = 833.0 pm (c/a = 1.007) Darstellung siehe $LaSe_2$ anti-Fe_2As-Überstruktur
$NdSe_{1.93}$	Slovyanskikh et al., 1983 (122)	P 4/nmm a = 833 pm c = 841 pm (c/a = 1.010) Versuche zur Stabilität von $NdSe_2$, Ausgangsmaterial $NdSe_{2.5}$; bei ca. 400°C entsteht $NdSe_2$, das sich bei ca. 670°C zersetzt.

Nur die Diselenide der "Lanthan-Gruppe" können anhand ihrer d-Werte eindeutig einem Strukturtyp zugeordnet werden; ab $SmSe_2$ hat die Einteilung einen eher provisorischen Charakter.

Anhang 8.1.2.1. Die Diselenide der "Lanthan-Gruppe"

In Tabelle A 8.4. sind Strukturdaten der Diselenide von Lanthan, Cer, Praseodym und Neodym zusammengefaßt. Untersuchungen von Kristallen zeigten (siehe Kap. 2.2.1.), daß sowohl α-LaS_2 (17) wie auch $LaSe_2$ (5,6) in einer anti-Fe_2As-Überstruktur mit der Raumgruppe $P2_1/a$ kristallisieren.

In den Abbildungen A 8.12., A 8.13. und A 8.15. ist das theoretische Pulverdiagramm von $LaSe_2$ (5) zusammen mit den Linienlagen dargestellt, die für die Diselenide der "Lanthan-Gruppe" (Raumgruppe C mma) beobachtet wurden (ASTM-Kartei Nr. 19-651, Nr. 19-282, Nr. 19-1011 und Nr. 19-816); wie der Vergleich zeigt, handelt es sich um den gleichen Diagrammtyp. Die beobachteten Linienlagen und Intensitäten stimmen weitgehend mit den für $LaSe_2$ (5) berechneten überein - die Diselenide von Lanthan, Cer, Praseodym und Neodym, die mit der Raumgruppe C mma und Gitterkonstanten für a im Bereich von 1682 pm bis 1640 pm, für b von 1702 pm bis 1678 pm und für c von 1254 pm bis 1234 pm beschrieben werden, besitzen eigentlich eine $LaSe_2$-analoge Struktur.

Die von Yarembash et al. (36) für Praseodymdiselenide beobachteten Pulverdiagramme stammen von Ansätzen mit unterschiedlichem Selengehalt. Das Linienmuster von $PrSe_{1.9-x}$ stimmt am besten mit dem für $LaSe_2$ (5) berechneten Diagramm überein (Abb. A 8.13.), während die Linienlagen von

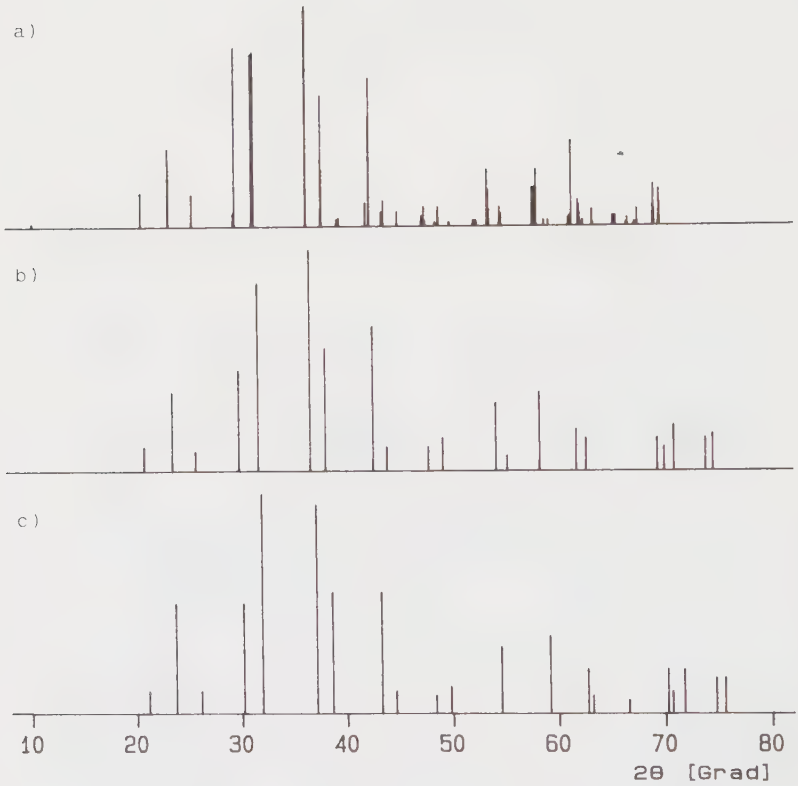


Abbildung A 8.12. Liniendiagramme der Diselenide der "Lanthan-Gruppe"
a) $LaSe_2$ (berechnet nach (5))
b) $LaSe_2$ (ASTM-Kartei Nr. 19-651)
c) $CeSe_2$ (ASTM-Kartei Nr. 19-282)

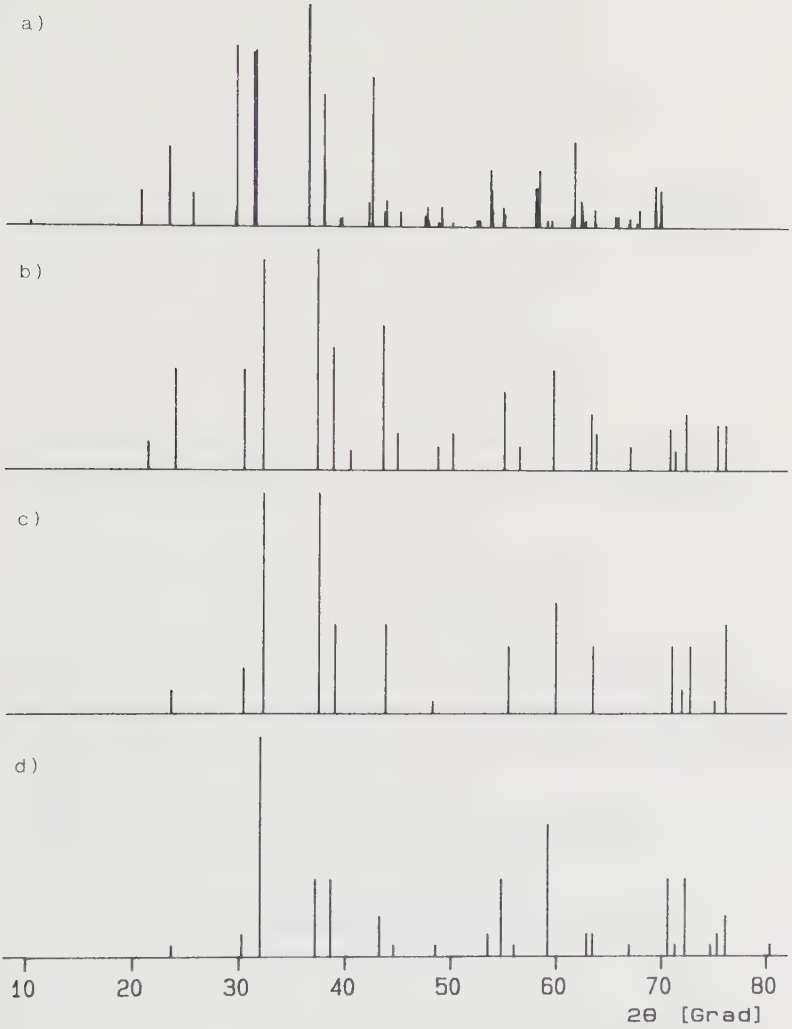


Abbildung A 8.13. Liniendiagramme der Diselenide der "Lanthan-Gruppe"

a) $LaSe_2$ (berechnet nach (5))

b) $PrSe_2$ (ASTM-Kartei Nr. 19-1011)

c) $PrSe_{1.9-x}$ (beobachtet (36))

d) Pr_3Se_7 (beobachtet (36))

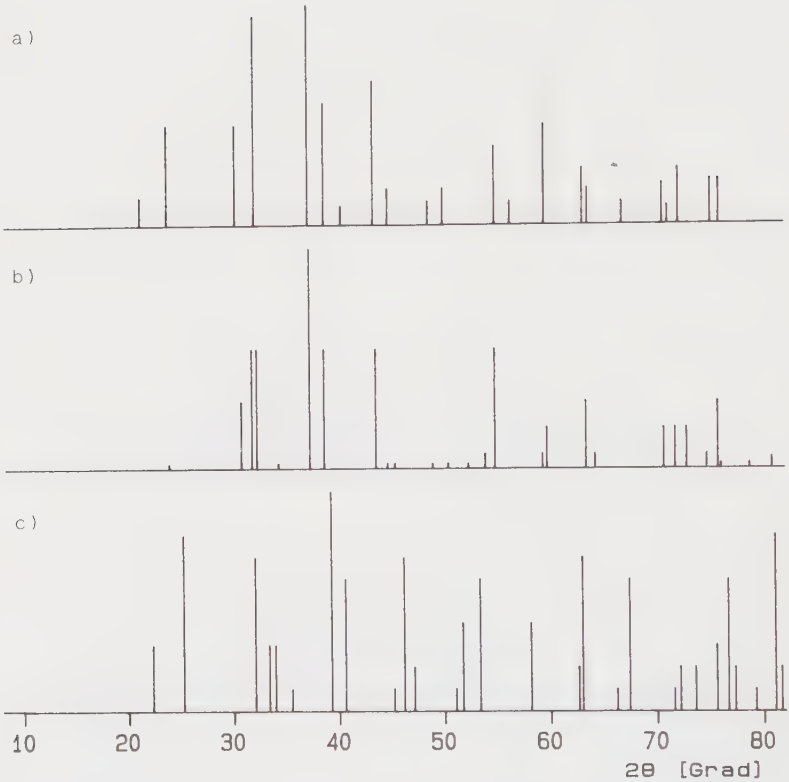


Abbildung A 8.14. Liniendiagramme der Diselenide der "Lanthan-Gruppe"
a) $PrSe_2$ (ASTM-Kartei Nr. 19-1011))
b) Pr_4Se_7 (beobachtet (36))
c) EuS_2 (beobachtet (117))

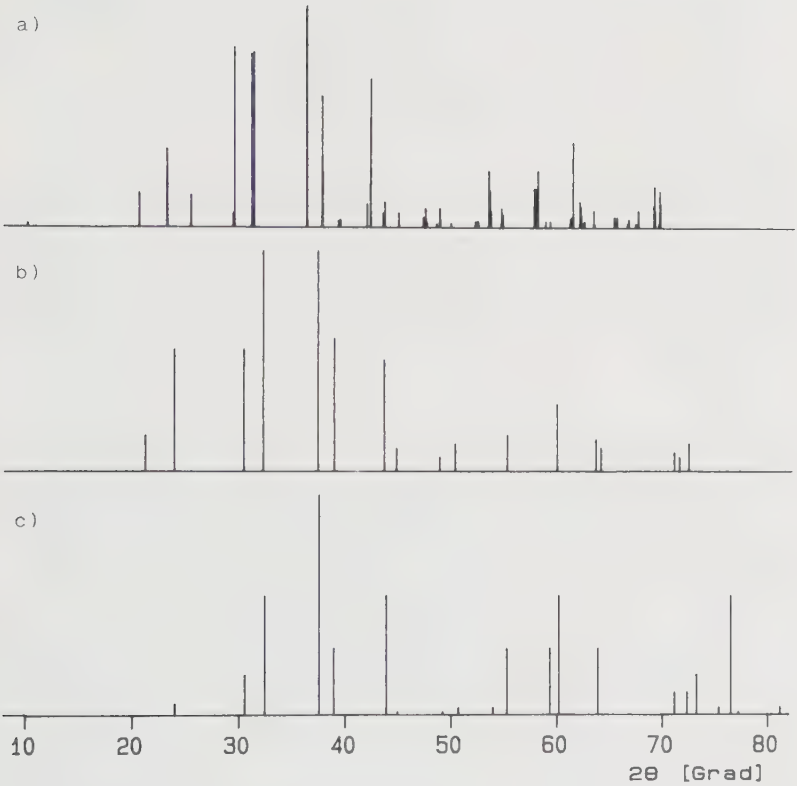


Abbildung A 8.15. Liniendiagramme der Diselenide der "Lanthan-Gruppe"
a) $LaSe_2$ (berechnet nach (5))
b) $NdSe_2$ (ASTM-Kartei Nr. 19-816)
c) $NdSe_{2-x}$ (beobachtet (34))

Pr_3Se_7 in der Intensität abweichen (Abb. A 8.13.) und für Pr_4Se_7 zusätzliche Reflexlagen auftreten (Abb. A 8.14.). Auf den ersten Blick gleicht das Diagramm von Pr_4Se_7 dem für EuS_2 beobachteten, doch im 2θ-Bereich zwischen 45° und 55° fehlen einige Linien.
Die für Pr_3Se_7 und Pr_4Se_7 gefundenen d-Werte lassen sich keinem Strukturtyp eindeutig zuordnen. Aufgrund der Präparationsmethode ist nicht auszuschließen, daß die beobachteten Linienlagen von einem Substanzgemenge herrühren und die Intensitätsveränderungen lediglich durch die Überlagerung zweier oder mehrerer Beugungsmuster entstanden sind.

Das Pulverdiagramm von $NdSe_{2-x}$ nach Eliseev und Yarembash (34) ist bezüglich der Linienlagen sowohl dem für $LaSe_2$ (5) berechneten wie auch dem für $NdSe_2$ (ASTM-Kartei Nr. 19-816) beobachteten Beugungsmuster ähnlich (siehe Abb. A 8.15.). Bei dem von den russischen Autoren (34) für die Aufnahme verwendeten Material handelt es sich um pulverisierte Kristalle. Die Intensitätsunterschiede sind vielleicht auf Textureffekte zurückzuführen.
Die Verwandschaft der in Abbildung A 8.15. dargestellten Liniendiagramme spricht dafür, daß $NdSe_{2-x}$, das nach Eliseev und Yarembash (34) in der Raumgruppe P 4/nmm kristallisieren soll, in Wirklichkeit eine $LaSe_2$-analoge Struktur besitzt (vgl. Kap. 2.2.1). Um den Beweis zu erbringen, müßten die Strukturbestimmungen, die von russischen Autoren an Diseleniden der "Lanthan-Gruppe" durchgeführt wurden, überprüft werden.

Tabelle A 8.5. Strukturdaten zu den Diseleniden der "Samarium-Gruppe"

Verbindung	Literatur	Angaben zur Struktur und Anmerkungen
$SmSe_{1.8}$	Benacerraf et al., 1959 (13)	tetragonal (Z = 4 (M_2Se_x)) a = 818 pm c = 838 pm (c/a = 1.025) Darstellung siehe $LaSe_2$ (Tab. A 8.4.)
$SmSe_{2-x}$	Eliseev und Yarembash, 1966 (34), 1967 (35)	$SmSe_2$ wird als isotyp mit den Diseleniden MSe_2 und M_4Se_7 der "Lanthan-Gruppe" beschrieben (siehe Tab. A 8.4.); das beobachtete Liniendiagramm (ASTM-Kartei Nr. 20-1022) stimmt nicht mit denen überein, die für die Diselenide der "Lanthan-Gruppe" beobachtet wurden.
$SmSe_2$	Wang und Steinfink, 1967 (39)	orthorhombisch (Z = 48) a = 1649 pm b = 1618 pm c = 1214 pm Darstellung siehe $LaSe_2$ (Tab. A 8.4.) Überstrukturvariante des anti-Fe_2As-Typs, isostrukturell mit α-$ErSe_2$ (vgl. Kap. 2.2.1.)

Tabelle A 8.5. (Fortsetzung)

Verbindung	Literatur	Angaben zur Struktur und Anmerkungen
$SmSe_2$	ASTM-Kartei Nr. 20-1022 (private communication)	C mma a = 1607 pm b = 1647 pm c = 1207 pm Filmmethoden (CuKα-Strahlung, Nickelfilter)) Das beobachtete Liniendiagramm weist große Ähnlichkeit mit dem von EuS_2 auf.
$SmSe_{2-x}$	Eliseev et al., 1968 (38)	siehe Kap. 2.2.1. (Strukturbestimmung anhand von Kristallen) Das berechnete Liniendiagramm stimmt nicht mit dem beobachteten (ASTM-Kartei Nr. 20-1022) überein.
$EuSe_{2.33}$ (Eu_3Se_7)	Eliseev et al., 1975 (123)	Keine Angaben zur Struktur, nur Darstellung der d-Werte als Liniendiagramm

Tabelle A 8.5. (Fortsetzung)

Verbindung	Literatur	Angaben zur Struktur und Anmerkungen
$GdSe_{1.81}$	Benacerraf et al., 1959 (13)	tetragonal (Z = 4 (M_4Se_x)) a = 815 pm c = 836 pm (c/a = 1.026) Darstellung siehe $LaSe_2$ (Tab. A 8.4.)
$GdSe_2$	Vickery und Muir, 1960 (124)	orthorhombisch ($ThSe_2$) a = 727 pm b = 403 pm c = 830 pm Darstellung aus den Elementen (Reaktionsführung siehe Originalliteratur)
$GdSe_2$	Veale und Barrett, 1966 (125)	tetragonal a = 808 pm c = 825.5 pm (c/a = 1.022) Darstellung siehe (124) Debye-Scherrer-Technik (CoKα-Strahlung, Kameraradius 57.29 mm) Liniendiagramm ist nicht eindeutig zuzuordnen.

Tabelle A 8.5. (Fortsetzung)

Verbindung	Literatur	Angaben zur Struktur und Anmerkungen
$GdSe_2$	Wang und Steinfink, 1967 (39)	orthorhombisch (Z = 48) a = 1647 pm b = 1608 pm c = 1206 pm Darstellung siehe $LaSe_2$ (Tab. A 8.4.) Überstrukturvariante des anti-Fe_2As-Typs, isostrukturell mit α-$ErSe_2$ (vgl. Kap. 2.2.1.)
$GdSe_2$	Marcon und Pascard, 1966 (121)	tetragonal a = 808.9 pm c = 828.7 pm (c/a = 1.024) Darstellung aus den Elementen (1 : 2) bei Temperaturen ab 700°C
$GdSe_2$	ASTM-Kartei Nr. 14-610 (Barnes und Hurley, Birmingham)	orthorhombisch a = 405.7 pm b = 285.2 pm c = 362.5 pm Filmmethoden (FeKα-Strahlung, Manganfilter, Kameradurchmesser 90 mm) Das Liniendiagramm entspricht dem von $LaSe_2$.

Anhang 8.1.2.2. Die Diselenide der "Samarium-Gruppe"

Die über die Strukturen der Diselenide der "Samarium-Gruppe" zur Verfügung stehenden Daten (siehe Tab. A 8.5.) sind widersprüchlich. Nach den Untersuchungen von Eliseev und Yarembash (34,35) sind die Diselenide von Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym und Samarium isotyp. Wang und Steinfink (39) beschreiben $LaSe_2$, $CeSe_2$ und $NdSe_2$ als tetragonal mit den Gitterkonstanten a im Bereich von 846.8 pm bis 827.3 pm und b von 852.9 pm bis 833.0 pm; $SmSe_2$ und $GdSe_2$ sollen in einer orthorhombischen Struktur mit den Gitterkonstanten $a \approx 1650$ pm, $b \approx 1615$ pm und $c \approx 1210$ pm kristallisieren.

Von Samariumdiselenid gibt es eine Röntgenstrukturuntersuchung von Kristallen (38) (siehe Kap. 2.2.1.). Mit den angegebenen Atomlagen wurde in der Raumgruppe P 4/nmm mit dem Programm Layzy-Pulverix (55) ein theoretisches Pulverdiagramm berechnet. Der Vergleich mit den für $SmSe_2$ beobachteten d-Werten (ASTM-Kartei Nr. 20-1022) zeigt, daß sich die Beugungsmuster zwar ähnlich sind, im beobachteten Diagramm aber einige Linien aufspalten; die Reflexlagen entsprechen - bis auf geringe Abweichungen in der Intensität - den d-Werten, die für die Disulfide der "Samarium-Gruppe", z.B. für EuS_2 (117), gefunden worden waren (Abb. A 8.16.). Die Unterschiede zwischen dem berechneten und dem beobachteten Pulverdiagramm von $SmSe_2$ deuten darauf hin, daß das von Eliseev und Mitarbeitern (38) vorgeschlagene Modell nicht korrekt ist. Ob $SmSe_2$ die gleiche Struktur wie die Disulfide der "Samarium-Gruppe" besitzt, kann mit den vorhandenen Daten nicht geklärt werden, zumal auch die genaue Struktur der Disulfide noch nicht bekannt ist. Die Abweichungen, die zwischen den beobachteten d-Werten von $SmSe_2$ und EuS_2 auftreten, können verschiedene Gründe haben. Möglicherweise handelt es sich um eine Folge der für Schwefel

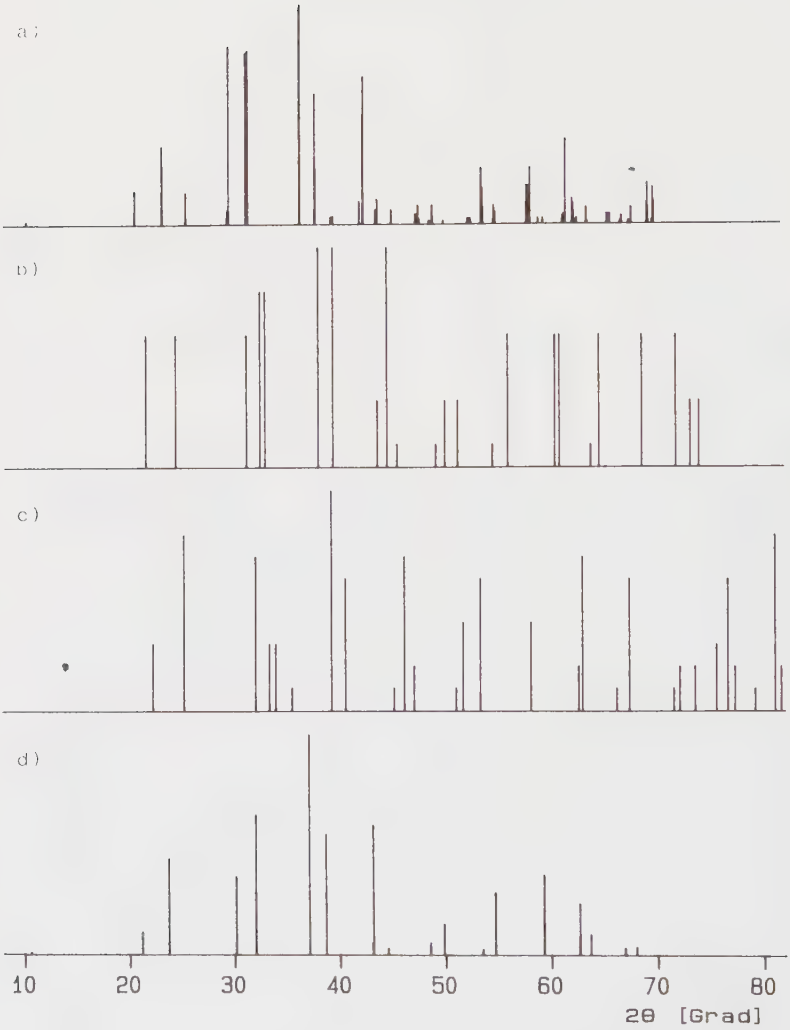


Abbildung A 8.16. Liniendiagramme der Diselenide der "Samarium-Gruppe"

a) $LaSe_2$ (berechnet nach (5))

b) $SmSe_2$ (ASTM-Kartei Nr. 20-1022)

c) EuS_2 (beobachtet (117))

d) $SmSe_2$ (berechnet nach (38))

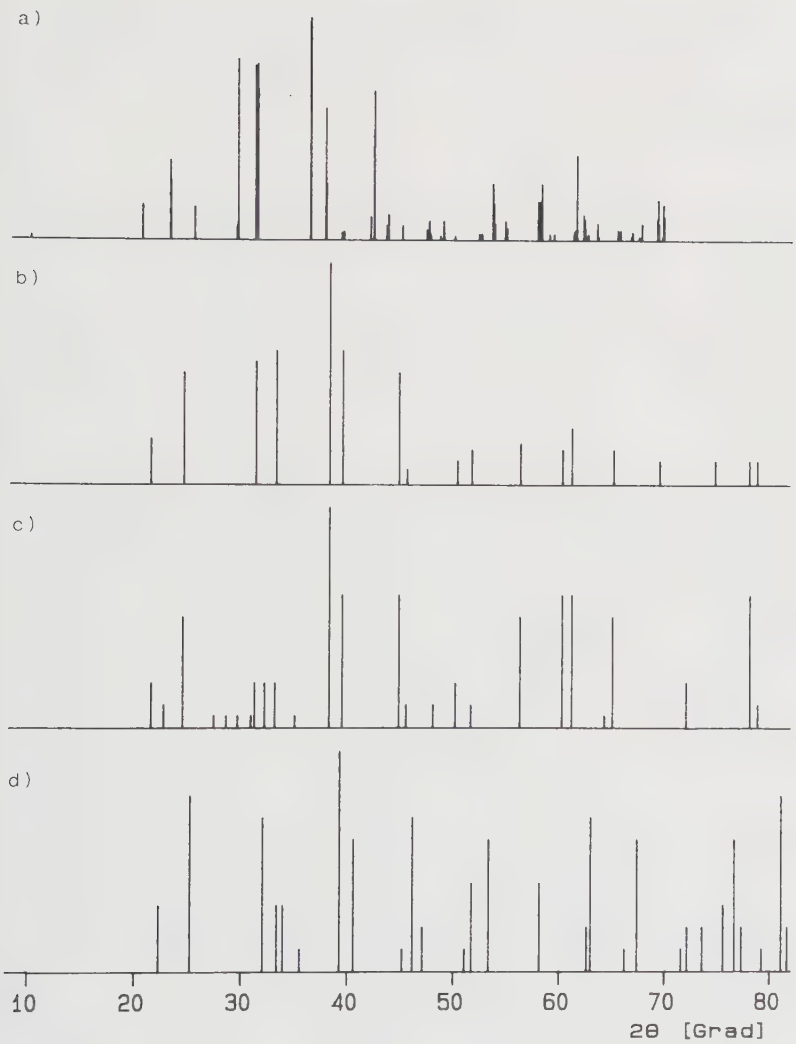


Abbildung A 8.17. Liniendiagramme der Diselenide der "Samarium-Gruppe"

a) $LaSe_2$ (berechnet nach (5))

b) $GdSe_2$ (ASTM-Kartei Nr. 14-610)

c) $GdSe_2$ (beobachtet (125))

d) EuS_2 (beobachtet (117))

und Selen unterschiedlichen Atomformfaktoren oder um Textureffekte. Zudem ist nicht auszuschließen, daß die Strukturen von $SmSe_2$ und EuS_2 nicht identisch, sondern nur verwandt sind.

Auf die Wiedergabe des Strichdiagramms von Eu_3Se_7 nach Eliseev et al. (123) wird verzichtet, da die Autoren keinerlei Angaben zur Struktur der Verbindung machen. Die für $Gd_2Se_{3.6}$ in der ASTM-Kartei (Nr. 14-611) aufgeführten d-Werte entsprechen nicht denen eines Diselenids. Mit der Raumgruppe $I\bar{4}3d$ und der Gitterkonstanten a = 871.8 pm wird wahrscheinlich ein Sesquiselenid mit der Th_3P_4-Struktur beschrieben (vgl. (148)).

Die für $GdSe_2$ beobachteten Liniendiagramme sind in Abbildung A 8.17. zusammen mit dem für $LaSe_2$ (5) berechneten und dem für EuS_2 (117) beobachteten Diagramm dargestellt. Alle Beugungsmuster sind sich ähnlich. Die von Veale und Barrett (125) angegebenen d-Werte gleichen - ohne Berücksichtigung einiger schwacher Fremdlinien und der Intensitätsabweichungen - eher dem Diagramm von EuS_2. Die als orthorhombisch charakterisierte $GdSe_2$-Phase (mit den Gitterkonstanten a = 405.7 pm, b = 285.2 pm und c = 362.5 pm) scheint nach dem Linienmuster (ASTM-Kartei Nr. 14-610) die Struktur von $LaSe_2$ (5,6) zu besitzen; allerdings wurden die Röntgenaufnahmen mit einer Kamera gemacht, die nur einen Durchmesser von 90 mm hatte. Vielleicht wurden nahe beieinander liegende Reflexe aufgrund einer zu geringen Auflösung nicht als Einzellinien erkannt, so daß der $LaSe_2$-Strukturtyp nur vorgetäuscht ist.

Die von Eliseev und Yarembash (34,35) postulierte Isotypie von $SmSe_2$ mit den Diseleniden der "Lanthan-Gruppe" ist mit den zur Verfügung stehenden Pulverdaten nicht zu beweisen.

Tabelle A 8.6. Strukturdaten zu den Diseleniden der "Terbium-Gruppe"

Verbindung	Literatur	Angaben zur Struktur und Anmerkungen
$TbSe_2$	ASTM-Kartei Nr. 19-1324 (private communication)	C mma a = 1598 pm b = 1636 pm c = 1196 pm Filmmethoden (CuKα-Strahlung, Nickelfilter) Das Beugungsmuster ist linienreicher als das für $LaSe_2$ beobachtete.
$TbSe_2$	Pribyl'skaya et al., 1985 (127)	tetragonal (NdS_2) a = 775.4 pm c = 788.0 pm (c/a = 1.016) Versuche zur Stabilität von $TbSe_2$; Darstellung bei 600°C bis 640°C, Zersetzung ab 850°C.
$DySe_2$	Wang und Steinfink, 1967 (39)	orthorhombisch (Z = 48) a = 1639 pm b = 1594 pm c = 1196 pm Darstellung siehe $LaSe_2$ (Tab. A 8.4.) Überstrukturvariante des anti-Fe_2As-Typs, isostrukturell mit α-$ErSe_2$

Tabelle A 8.6. (Fortsetzung)

Verbindung	Literatur	Angaben zur Struktur und Anmerkungen
$DySe_2$	ASTM-Kartei Nr. 19-427 (private communication)	Cmma a = 1587 pm b = 1636 pm c = 1193 pm Diffraktometer (CuKα-Strahlung, Nickelfilter) Die d-Werte entsprechen denen von $TbSe_2$.
$DySe_2$	Kuznetsov et al., 1980 (127)	orthorhombisch ($ErSe_2$) a = 1667 pm b = 1599 pm c = 1199 pm Untersuchungen zur Stabilität von $DySe_2$; Darstellung zwischen 390°C und 520°C, bei höheren Temperaturen Zersetzung.
$HoSe_2$	Wang und Steinfink, 1967 (39)	orthorhombisch (Z = 48) a = 1637 pm b = 1592 pm c = 1194 pm Darstellung siehe $LaSe_2$ (Tab. A 8.4.) Überstrukturvariante des anti-Fe_2As-Typs, isostrukturell mit α-$ErSe_2$

Verbindung	Literatur	Angaben zur Struktur und Anmerkungen
α-$ErSe_2$	Haase et al., 1965 (11) ASTM-Kartei Nr. 18-482	C mma (Z = 4) a = 1622 pm b = 1580 pm c = 1188 pm Darstellung aus den Elementen (siehe Originalliteratur), Untersuchung des Systems Er/Se Diffraktometer (CuKα-Strahlung, Nickelfilter) Liniendiagramm entspricht dem Diagramm, das nach (39) mit der Raumgruppe P 4/nmm berechnet wurde. Bei 890°C Phasenübergang von α-$ErSe_2$ nach β-$ErSe_2$.
$ErSe_2$	Wang und Steinfink, 1967 (39)	siehe Kap. 2.2.1.; Versuch einer Röntgenstrukturanalyse glückt nur für die PbFCl-analoge Subzelle, Überstruktur kann nicht gelöst werden (vgl. (104,107,119)).
$ErSe_2$	ASTM-Kartei Nr. 19-443 (private communication)	C mma a = 1577 pm b = 1624 pm c = 1217 pm Filmmethoden (CuKα-Strahlung, Nickelfilter) Das Beugungsmuster ist linienreicher als das für $TbSe_2$ beobachtete.

Tabelle A 8.6. (Fortsetzung)

Verbindung	Literatur	Angaben zur Struktur und Anmerkungen
β-$ErSe_2$	Haase et al., 1965 (11)	I mmm Z = 4 a = 406.1 pm b = 557.1 pm c = 1316 pm Darstellung aus den Elementen (siehe Originalliteratur), Untersuchung des Systems Er/Se Hochtemperaturmodifikation
β-$ErSe_2$	Klein Haneveld und Jellinek, 1971 (107) ASTM-Kartei Nr. 26-612	orthorhombisch (UTe_2) a = 412 pm b = 564 pm c = 1325 pm Guinier-Technik ($CuK\alpha_1$-Strahlung, Monochromator) Diagramm aufgenommen bei 940°C Hochtemperaturmodifikation von α-$ErSe_2$ Das mit den Atomlagen von UTe_2 (Kap. 5.2.2.) für β-$ErSe_2$ berechnete Diagramm weicht, was die Intensitäten der Linien betrifft, vom beobachteten ab.

Tabelle A 8.6. (Fortsetzung)

Verbindung	Literatur	Angaben zur Struktur und Anmerkungen
β-$ErSe_2$	Klein Haneveld und Jellinek, 1971 (107) ASTM-Kartei Nr. 26-611	monoklin C-zentriert a = 686.2 pm b = 1315 pm c = 407.3 pm β = 125.44° Guinier-Technik ($CuK\alpha_1$-Strahlung, Monochromator) Monokline Verzerrungsvariante von β-$ErSe_2$, die beim Abschrecken der Substanz von 950°C auf Raumtemperatur entstand.
$ErSe_2$	Webb und Hall, 1970 (10)	tetragonal ($LaTe_2$) a = 397.3 pm c = 819.7 pm (c/a = 2.063) Darstellung aus den Elementen (1 : 2) unter Druck (Reaktionsbedingungen siehe Originalliteratur) Debye-Scherrer-Technik ($CuK\alpha$-Strahlung, Nickelfilter, Kameradurchmesser 143.2 mm, Kapillaren mit 0.5 mm als Probenträger) Die d-Werte entsprechen denen, die nach (39) für die tetragonale Subzelle von $ErSe_2$ berechnet wurden.

Tabelle A 8.6. (Fortsetzung)

Verbindung	Literatur	Angaben zur Struktur und Anmerkungen
$TmSe_2$	ASTM-Kartei Nr. 19-1352 (private communication)	C mma a = 1577 pm b = 1618 pm c = 1182 pm Filmmethoden (CuKα-Strahlung, Nickelfilter) Das Liniendiagramm entspricht weitgehend dem von $ErSe_2$ (ASTM-Kartei Nr. 19-443)
$TmSe_2^*$ $YbSe_2^+$ $LuSe_2^o$	Webb und Hall, 1970 (10)	tetragonal ($LaTe_2$) $^*a$ = 396.1 pm ^+a = 397.0 pm ^oa = 393.6 pm c = 818.8 pm c = 815.1 pm c = 814.7 pm (c/a = 2.067) (c/a = 2.053) (c/a = 2.070) Darstellung aus den Elementen unter Druck (Reaktionsbedingungen siehe Originalliteratur) Röntgentechnik siehe $ErSe_2$ Die d-Werte entsprechen denen, die für die tetragonale Subzelle von $ErSe_2$ nach (39) berechnet wurden.

Die von $SmSe_2$ und $GdSe_2$ beobachteten Linienlagen und Intensitäten erlauben es nicht, die Substanzen eindeutig einem Strukturtyp zuzuordnen. Ob es sich wirklich um eine EuS_2-analoge Struktur handelt, werden wahrscheinlich erst Kristalluntersuchungen zeigen können, die die Möglichkeit von Zwillingsbildungen und Pseudosymmetrie - wie bei den Diseleniden und Disulfiden der "Lanthan-Gruppe" beobachtet - berücksichtigen.

Anhang 8.1.2.3. Die Diselenide der "Terbium-Gruppe"

Strukturdaten über die Diselenide von Terbium, Dysprosium, Holmium, Erbium, Thulium, Ytterbium und Lutetium sind in Tabelle A 8.6. zusammengefaßt. Ob tatsächlich alle Verbindungen die gleiche Struktur besitzen, ist allerdings fraglich. Die Liniendiagramme der Diselenide der "Terbium-Gruppe", für die die Raumgruppe C mma angegeben wird, sind sich zwar ähnlich (ASTM-Kartei Nr. 19-1324, Nr. 19-427, Nr. 19-443 und Nr. 23-951), die Beugungsmuster von $ErSe_2$ und $TmSe_2$ sind jedoch linienreicher als die von $DySe_2$ und $TbSe_2$. $YbSe_2$ und $LuSe_2$ wurden zudem nur unter Druck dargestellt.
Von $ErSe_2$ gibt es im Vergleich mit den anderen Diseleniden der "Terbium-Gruppe" viele Daten, was die Struktur und das thermische Verhalten betrifft. Trotz der röntgenographischen Untersuchung von Kristallen (39) konnte die Struktur von α-$ErSe_2$ nicht aufgeklärt werden (siehe Kap. 2.2.1.).

In Abbildung A 8.18. sind die Liniendiagramme der Diselenide der "Terbium-Gruppe", die mit der Raumgruppe C mma charakterisiert wurden, zusammengestellt. Die Hauptlinien entsprechen dem Diagramm, das nach der anti-Fe_2As-analogen

Abbildung A 8.18. Liniendiagramme der Diselenide der "Terbium-Gruppe"

a) $LaSe_2$ (berechnet nach (5))

b) $TbSe_2$ (ASTM-Kartei Nr. 19-1324)

c) $DySe_2$ (ASTM-Kartei Nr. 19-427)

d) $ErSe_2$ (ASTM-Kartei Nr. 19-443)

e) $TmSe_2$ (ASTM-Kartei Nr. 23-951)

* wahrscheinlich Druckfehler beim angegebenen d-Wert

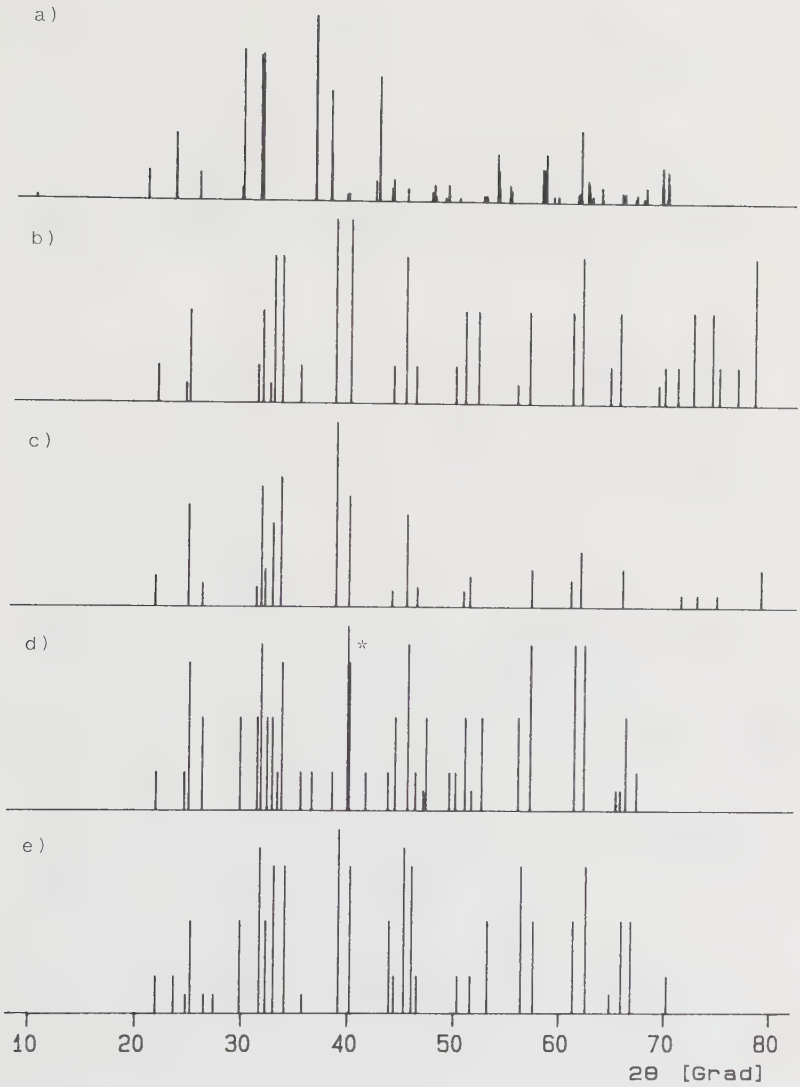


Abbildung A 8.18. Liniendiagramme der Diselenide der "Terbium-Gruppe"

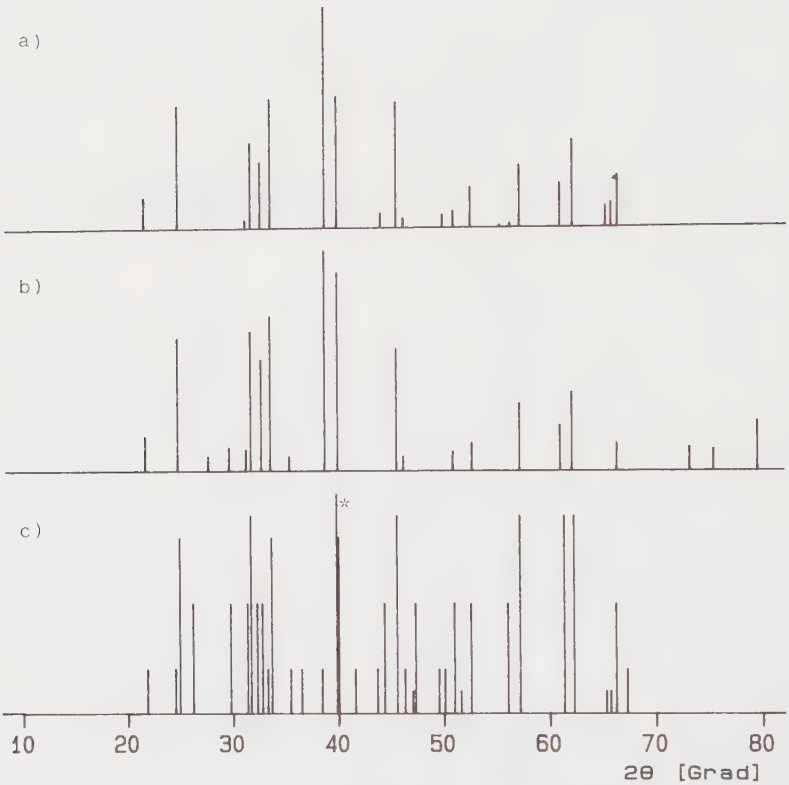


Abbildung A 8.19. Liniendiagramme von Erbiumdiselenid
a) $ErSe_2$ (berechnet nach der in (39) angegebenen tetragonalen Subzelle)
b) α-$ErSe_2$ (ASTM-Kartei Nr. 18-842, (11))
c) $ErSe_2$ (ASTM-Kartei Nr. 19-443)

*wahrscheinlich Druckfehler

Subzelle (39) für $ErSe_2$ berechnet wurde (vgl. Abb. A 8.19.). Die zusätzlichen, zum Teil sehr schwachen Linien weisen darauf hin, daß die Verbindungen Überstrukturen des anti-Fe_2As-Typs ausbilden.
Ob $SmSe_2$ und $GdSe_2$ im gleichen Strukturtyp wie die Diselenide der "Terbium-Gruppe" kristallisieren, kann mit den zur Verfügung stehenden d-Werten nicht geklärt werden, obwohl Wang und Steinfink (39) eine solche Isotypie postulieren.

Wie problematisch es sein kann, die Verbindungen anhand der beobachteten Netzebenenabstände strukturell einzuordnen, zeigt sich in Abbildung A 8.19.; die von verschiedenen Autoren ((11), ASTM-Kartei Nr. 19-443) beobachteten Beugungsmuster für α-$ErSe_2$, das nach übereinstimmenden Angaben in der Raumgruppe C mma kristallisieren soll, sind nicht identisch.
Schwache Überstrukturlinien, die nach den Kristalluntersuchungen zu erwarten wären und von Wang und Steinfink auch beschrieben werden (39), sind nur in dem Liniendiagramm zu finden, das nach den in der ASTM-Kartei Nr. 19-443 veröffentlichten d-Werten gezeichnet wurde. In dem von Haase und Mitarbeitern (11) beobachteten Pulverdiagramm fehlen sie fast völlig; die angegebenen d-Werte stimmen weitgehend mit dem für die anti-Fe_2As-analoge Subzelle (39) berechneten Beugungsmuster überein. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde u.a. $HoSe_2$ untersucht, das die gleiche Struktur wie α-$ErSe_2$ besitzt. Auf dem von Kristallen aufgenommen Guinier-Film waren neben einem anti-Fe_2As-analogen Hauptmuster zahlreiche Überstrukturlinien zu beobachten (siehe Abb. A.7. und Kap. 5.5.).
Die von Webb und Hall (10) bestimmten d-Werte von $ErSe_2$, $TmSe_2$, $YbSe_2$ und $LuSe_2$ stammen von Substanzen, die unter Druck dargestellt wurden. Die Qualität von Pulverfilmen

Abbildung A 8.20. Liniendiagramme der tetragonalen Hochdruckphase der Seltenerddiselenide nach Webb und Hall (10)
a) $ErSe_2$ (berechnet nach der in (39) angegebenen tetragonalen Subzelle)
b) $ErSe_2$ (ASTM-Kartei Nr. 23-976)
c) $TmSe_2$ (ASTM-Kartei Nr. 23-951)
d) $YbSe_2$ (ASTM-Kartei Nr. 27-965)
e) $LuSe_2$ (ASTM-Kartei Nr. 23-1208)

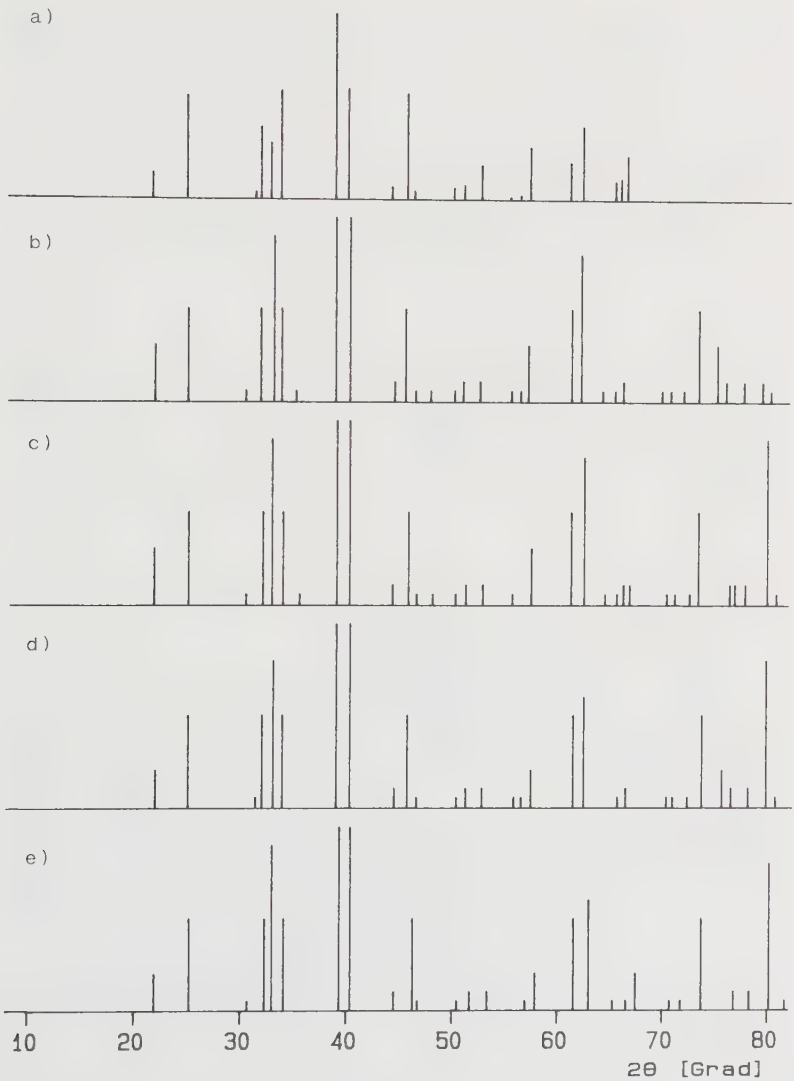


Abbildung A 8.20. Liniendiagramme der tetragonalen Hochdruckphase der Seltenerddiselenide nach Webb und Hall (10)

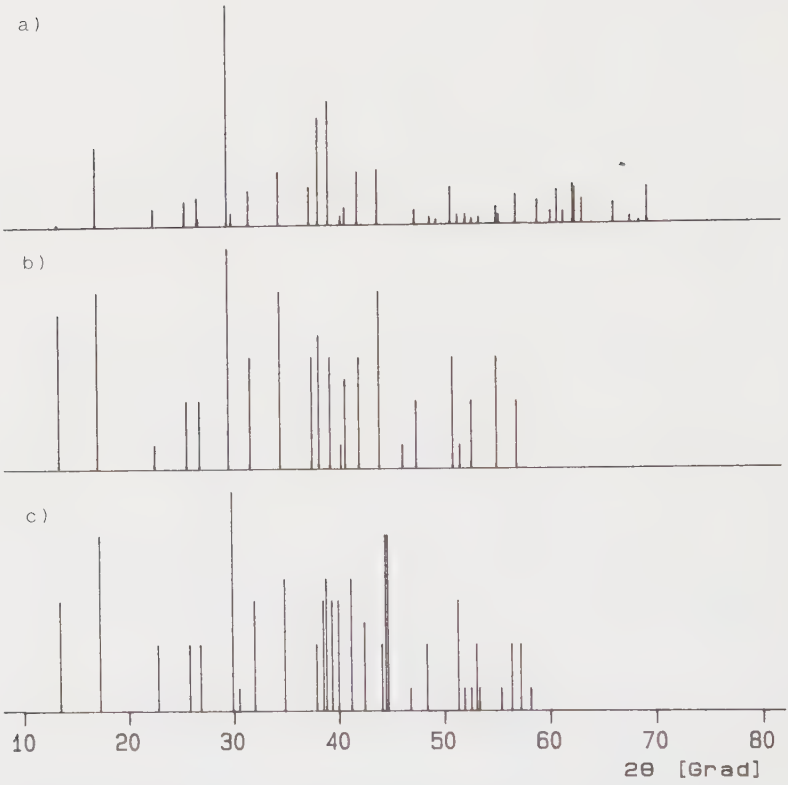


Abbildung A 8.21. Liniendiagramme von Erbiumdiselenid
a) ß-$ErSe_2$ (berechnet nach (107) und den Atomlagen von UTe_2 (Kap. 5.2.2.))
b) ß-$ErSe_2$ (ASTM-Kartei Nr. 26-612)
c) ß-$ErSe_2$ - monokline Verzerrungsvariante - (ASTM-Kartei Nr. 26-611)

hängt sowohl von der Kristallinität des Materials wie auch von den Bedingungen des Aufnahmeverfahrens ab (Kap. 2.1.). Proben aus Hochdruckversuchen liefern manchmal aufgrund einer hohen Unordnung im kristallinen Aufbau Röntgenfilme mit sehr diffusen Linien. Feinheiten des Beugungsmusters, wie z.B. Überstrukturreflexe, können so leicht verlorengehen. Bis auf Abweichungen in der Intensität, die möglicherweise durch Textureffekte hervorgerufen wurden, entsprechen die Liniendiagramme der Hochdruckphasen den Reflexlagen, die für $ErSe_2$ mit einer anti-Fe_2As-analogen Struktur (39) berechnet wurden (siehe Abb. A 8.20.). Ob die Hochdruckmodifikationen in der Struktur von α-$ErSe_2$ oder tatsächlich in der des anti-Fe_2As-Typs kristallisieren, ist aus oben genannten Gründen mit den vorhandenen Pulverdaten nicht zu klären.

Bei Temperaturen oberhalb von 890°C wandelt sich α-$ErSe_2$ in eine als orthorhombisch beschriebene Hochtemperaturmodifikation um (11,107). Die Pulverdiagramme von β-$ErSe_2$ sind in Abbildung A 8.21. dargestellt. Das beobachtete Linienmuster weicht völlig von den Diagrammen der anderen Seltenerddichalkogenide ab. Da β-$ErSe_2$ und UTe_2 isostrukturell sein sollen (107), wurden mit den verfeinerten Ortskoordinaten von UTe_2 (siehe Kap. 5.2.) und der Raumgruppe I mmm für β-$ErSe_2$ theoretische Linienlagen bestimmt. Die Intensitäten der berechneten Reflexe sind jedoch größtenteils schwächer als die der beobachteten. Wahrscheinlich stellt das Strukturmodell von UTe_2 für β-$ErSe_2$ nur eine mehr oder weniger gute Näherung dar.

Der Versuch, mit Kristalldaten eine Röntgenstrukturanalyse von β-$ErSe_2$ durchzuführen, könnte aber schon an der Darstellung der Kristalle scheitern. Klein Haneveld und Jellinek (107) beobachteten beim Ab-

schrecken der Phase meist eine Zersetzung, wobei Er_2Se_3 entstand; nur in einem Fall entstand eine monoklin verzerrte Variante der Hochtemperaturform (Liniendiagramm siehe Abbildung A 8.21.).

Anhang 8.1.3. Die Ditelluride der Lanthaniden

Die Strukturuntersuchungen durch Pardo et al. (20) an Pulvern von Seltenerdtelluriden ergaben, daß die MTe_{2-x}-Verbindungen (M = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy; x = 0.0 - 0.2) isotyp sind und zum anti-Fe_2As-Typ gehören. Wang und Mitarbeiter (8) bestätigten die Ergebnisse der französischen Autoren durch die Röntgenstrukturanalyse von $LaTe_2$- und $NdTe_{1.89}$-Kristallen. Unter hohem Druck stellten Cannon und Hall (134) die Ditelluride von Holmium, Erbium, Thulium und Lutetium dar, die ebenfalls in der anti-Fe_2As-Struktur kristallisieren sollen.
Für die Ditelluride der Formel M_4Te_7 (M = La, Pr, Nd, Dy) wird eine Überstruktur des anti-Fe_2As-Typs diskutiert (33, 41,133), die zum Teil bei Untersuchungen von Kristallen bestimmt wurde (33,41). Auch $GdTe_2$ könnte nach den in der ASTM-Kartei Nr. 19-483) angegebenen Gitterkonstanten eine solche Überstruktur aufweisen. Pardo et al. (20) beschreiben $GdTe_2$, aber auch die Ditelluride von Samarium, Terbium und Dysprosium als Vertreter des anti-Fe_2As-Typs. Da sie keine Linienlagen und Intensitäten für die Verbindungen angeben und die Strukturbestimmungen bereits 1964 durchgeführt wurden, ist nicht auszuschließen, daß die Ditelluride von Samarium bis Dysprosium vielleicht alle in einer anti-Fe_2As-Überstruktur kristallisieren. Untersuchungen von Kristallen fehlen allerdings, so daß auf eine gesonderte Diskussion von Ditelluriden einer "Samarium-Gruppe"

Tabelle A 8.7. Strukturdaten zu den Ditelluriden der "Lanthan-Gruppe"

Verbindung	Literatur	Angaben zur Struktur und Anmerkungen
$LaTe_2$	Pardo et al., 1964 (20)	P 4/nmm (anti-Fe_2As) Z = 2 a = 455.6 pm c = 917.6 pm (c/a = 2.014) Darstellung aus den Elementen bei 550°C und 1100°C
$LaTe_2$	*Eliseev et al., 1964 (128) +Eliseev und Kuznetsov, 1965 (40)	siehe Kapitel 2.2.1.; Untersuchungen von Kristallen *Bestimmung der Raumgruppe und der Atomlagen +Verfeinerung der Ergebnisse von (128)
$LaTe_{1.7}$ (La_7Te_{12})	Eliseev et al., 1965 (129) ASTM-Kartei Nr. 19-663	P mmn Z = 2 a = 466.2 pm b = 449.7 pm c = 914.2 pm Untersuchung des Systems La/Te Filmmethoden (FeKα-Strahlung, Manganfilter, Kameradurchmesser 57.3 mm) Das Liniendiagramm gleicht dem nach (8) berechneten.

Tabelle A 8.7. (Fortsetzung)

Verbindung	Literatur	Angaben zur Struktur und Anmerkungen
$LaTe_{2-x}$	Eliseev et al., 1965 (129)	P 4/nmm (anti-Fe_2As) Z = 2 a = 455.2 pm c = 917.8 pm (c/a = 2.016) Untersuchung des Systems La/Te
$LaTe_2$	Wang et al., 1966 (8)	siehe Kap. 2.2.1.; Röntgenstrukturanalyse von Kristallen
$LaTe_2$	ASTM-Kartei Nr. 16-570 (Steinfink, 1965)	P 4/nmm a = 456 pm c = 912 pm (c/a = 2.000) Diffraktometer (CuKα-Strahlung, Nickelfilter) Das Liniendiagramm entspricht dem nach (8) berechneten.

Tabelle A 8.7. (Fortsetzung)

Verbindung	Literatur	Angaben zur Struktur und Anmerkungen
$LaTe_{1.75}$ (La_4Te_7)	Eliseev et al., 1966 (33) ASTM-Kartei Nr. 20-556	P 4/mbm Z = 2 (M_4Te_7) a = 901.1 pm c = 917.2 pm (c/a = 1.018) Darstellung von Kristallen in einer Transportreaktion mit Iod (950°C → 800°C; Ausgangsmaterial M_2Te_3, Tellur) Röntgentechnik siehe $LaTe_{1.7}$ Das Liniendiagramm ist mit dem für $LaTe_2$ nach (8) berechneten weitgehend identisch. $LaTe_{1.7}$ (129) besitzt nicht die Raumgruppe P mmn, sondern P 4/mbm (vgl. Kap. 2.2.1.). La_4Te_7, Ce_4Te_7, Pr_4Te_7 und Nd_4Te_7 werden als isostrukturell beschrieben.
$LaTe_{1.75}$ (La_4Te_7)	Kuznetsov et al., 1972 (41)	siehe Kap. 2.2.1.; Röntgenstrukturanalyse mit Kristalldaten

Tabelle A 8.7. (Fortsetzung)

Verbindung	Literatur	Angaben zur Struktur und Anmerkungen
$CeTe_2$	Pardo et al., 1964 (20) ASTM-Kartei Nr. 19-300	P 4/nmm (anti-Fe_2As; Te(2): z = 0.375, Ce: z = 0.740) a = 449 pm c = 910 pm (c/a = 2.027) Darstellung siehe $LaTe_2$ Filmmethoden (CuKα-Strahlung) Das Liniendiagramm entspricht dem von $LaTe_2$. Bestimmung der Atomlagen, R-Wert der Verfeinerung: R = 0.10 (24 Reflexe)
$PrTe_{1.9}$	*Pardo et al., 1964 (20) +Kuznetsov et al., 1979 (130) oYarembash, 1970 (131)	*P 4/nmm (anti-Fe_2As) a = 446 pm c = 905 pm (c/a = 2.029) Darstellung siehe $LaTe_2$ +P 4/nmm (anti-Fe_2As) a = 440 pm c = 903 pm (c/a = 2.052) Untersuchung des Systems Pr_2Te_3/UTe_2 oP 4/nmm (anti-Fe_2As) a = 445.9 pm c = 907.2 pm (c/a = 2.035) Untersuchung des Systems Pr/Te

Tabelle A 8.7. (Fortsetzung)

Verbindung	Literatur	Angaben zur Struktur und Anmerkungen
$PrTe_{1.75}$	Eliseev et al., 1966 (33) ASTM-Kartei Nr. 20-967	P 4/mbm a = 885.8 pm c = 906.4 pm (c/a = 1.023) Darstellung und Röntgentechnik siehe La_4Te_7 Die d-Werte entsprechen denen von $LaTe_2$ und $CeTe_2$.
$NdTe_{1.9}$	Pardo et al., 1964 (20)	P 4/nmm (anti-Fe_2As) a = 442 pm c = 903 pm (c/a = 2.043) Darstellung siehe $LaTe_2$
$NdTe_2$* $NdTe_{1.74}$+	Lin et al., 1965 (37) *ASTM-Kartei Nr. 18-867	P 4/nmm (anti-Fe_2As) *a = 441.9 pm c = 902.1 pm (c/a = 2.041) +a = 437.7 pm b = 906.0 pm (c/a = 2.070) Aus den Elementen bei Temperaturen unter 700°C, Untersuchung des Systems Nd/Te Filmmethoden (CuKα-Strahlung, Nickelfilter) Das Liniendiagramm entspricht dem von $NdTe_{1.89}$, das nach (8) berechnet wurde.

Tabelle A 8.7. (Fortsetzung)

Verbindung	Literatur	Angaben zur Struktur und Anmerkungen
$NdTe_{1.89}$	Wang et al., 1966 (8)	siehe Kap. 2.2.1., Röntgenstrukturanalyse mit Kristalldaten
$NdTe_{1.75}$ (Nd_4Te_7)	Eliseev et al., 1966 (33) ASTM-Kartei Nr. 20-773	P 4/mbm a = 879.9 pm c = 900.1 pm (c/a = 1.023) Darstellung und Röntgentechnik siehe La_4Te_7 Das Liniendiagramm entspricht dem von $NdTe_2$.
$SmTe_{1.9}$	Pardo et al., 1964 (20)	P 4/nmm (anti-Fe_2As) a = 437 pm c = 900 pm (c/a = 2.059) Darstellung siehe $LaTe_2$
$EuTe_{1.75}$* (Eu_4Te_7) $EuTe_{2.33}$+ (Eu_3Te_7)	Sadovskaya und Yarembash, 1970 (132) *ASTM-Kartei Nr. 24-416 +ASTM-Kartei Nr. 24-415	Keine Angaben zur Struktur, nur d-Wert-Tabellen Filmmethoden (FeKα-Strahlung, MnO_2-Filter[1)], Pyrex-Kapillaren mit 0.3 mm bis 0.35 mm Durchmesser als Probenträger) Die Liniendiagramme sind nicht einzuordnen.

1) vielleicht Fehler des Übersetzers (es könnte ein Manganfilter gemeint sein)

Tabelle A 8.7. (Fortsetzung)

Verbindung	Literatur	Angaben zur Struktur und Anmerkungen
$GdTe_{1.8}$	Pardo et al., 1964 (20)	P 4/nmm (anti-Fe_2As) a = 432 pm c = 898 pm (c/a = 2.079) Darstellung siehe $LaTe_2$
$GdTe_2$	ASTM-Kartei Nr. 19-483 (private communication)	tetragonal a = 910 pm c = 930 pm (c/a = 1.022) Filmmethoden (FeKα-Strahlung, Manganfilter, Kameradurchmesser 57.3 mm) Das Liniendiagramm entspricht weitgehend dem von $NdTe_2$.
$TbTe_{1.8}$	Pardo et al., 1964 (20)	P 4/nmm (anti-Fe_2As) a = 431 pm c = 895 pm (c/a = 2.077) Darstellung siehe $LaTe_2$

Tabelle A 8.7. (Fortsetzung)

Verbindung	Literatur	Angaben zur Struktur und Anmerkungen
$DyTe_{1.8}$	Pardo et al., 1964 (20)	P 4/nmm (anti-Fe_2As) a = 429 pm c = 891 pm (c/a = 2.077) Darstellung siehe $LaTe_2$
$DyTe_{1.75}$ (Dy_4Te_7)	Abrikosov et al., 1970 (133) ASTM-Kartei Nr. 24-393	P 4/mbm (Z = 2 (Dy_4Te_7)) a = 427.4 pm c = 891.7 pm (c/a = 2.086) Darstellung aus den Elementen bei 800°C bis 1000°C, Untersuchung des Systems Dy/Te Filmmethoden (FeKα-Strahlung, Manganfilter, Kameradurchmesser 57.3 mm) Das Liniendiagramm weist nur entfernte Ähnlichkeit mit dem auf, das für $NdTe_{1.89}$ berechnet wurde.

verzichtet wird und die Substanzen nur in zwei Klassen isotyper Verbindungen eingeteilt werden:

a) die "Lanthan-Gruppe" (mit den Ditelluriden von Lanthan bis Dysprosium)
b) die "Holmium-Gruppe" (mit den Ditelluriden von Holmium bis Lutetium).

Anhang 8.1.3.1. Die Ditelluride der "Lanthan-Gruppe"

Strukturdaten der Ditelluride der "Lanthan-Gruppe" sind in Tabelle A 8.7. zusammengefaßt.
Die d-Werte und Intensitäten, die für $LaTe_2$ (ASTM-Kartei Nr. 16-570), La_4Te_7 (33) und $LaTe_{1.7}$ (129) beobachtet wurden, sind in Abbildung A 8.22. dem nach Wang et al. (8) berechneten Diagramm gegenübergestellt. Was die Reflexlagen betrifft, gleichen sich die Beugungsmuster weitgehend; Abweichungen treten allerdings bei den Intensitäten einiger Linien auf. Sie sind bei $LaTe_{1.7}$ (129) wahrscheinlich auf Textureffekte zurückzuführen, während für die Intensitätsabnahme die im Diagramm von $LaTe_2$ (ASTM-Kartei Nr. 16-570) für Beugungswinkel 2θ größer als 40° auftritt, eine zu geringe Kristallinität der Probe verantwortlich sein könnte. Die starken Linien, die sich in den Diagrammen von $LaTe_{1.7}$ (129) und La_4Te_7 (33) bei einem Beugungswinkel 2θ von ungefähr 69° befinden, sind nicht zu erklären.
Die Ähnlichkeit der für die verschiedenen Lanthanditelluride beobachteten Netzebenenabstände und Intensitäten deutet darauf hin, daß - entgegen den Angaben in der Literatur - $LaTe_{1.7}$ (129), La_4Te_7 (33) und $LaTe_2$ ((8), ASTM-Kartei Nr. 16-570) wahrscheinlich identische Strukturen besitzen.

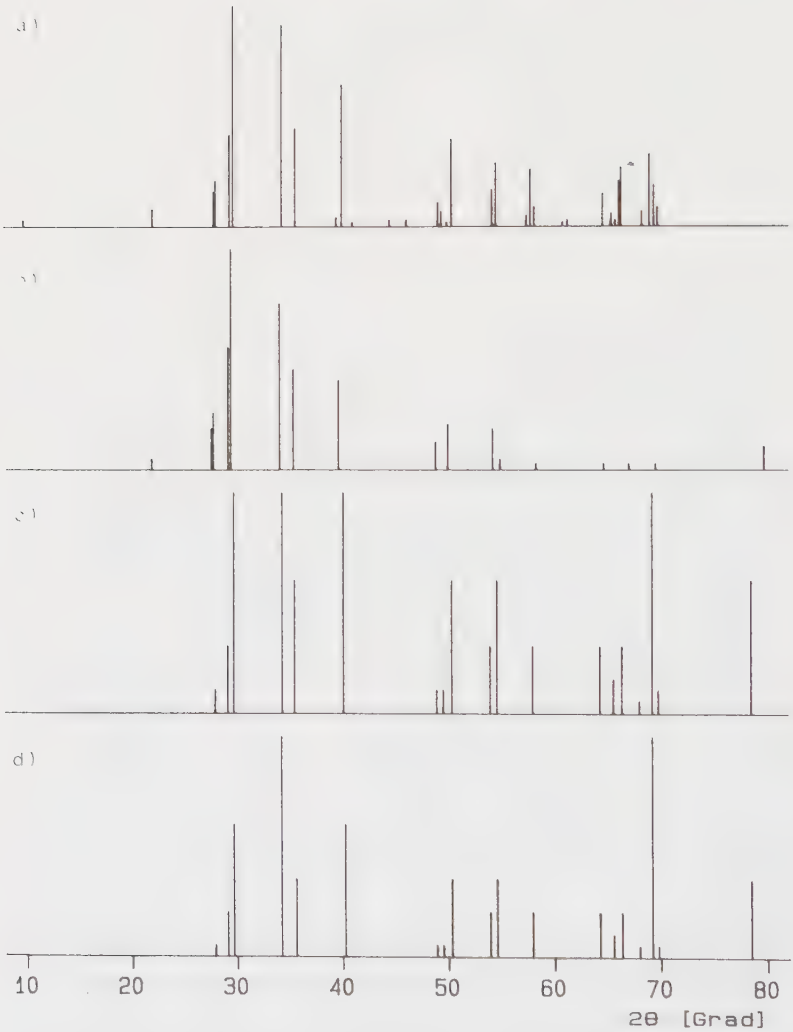


Abbildung A 8.22. Liniendiagramme der Ditelluride der "Lanthan-Gruppe"

a) $LaTe_2$ (berechnet nach (8))

b) $LaTe_2$ (ASTM-Kartei Nr. 16-570)

c) La_4Te_7 (ASTM-Kartei Nr. 20-556, (33))

d) $LaTe_{1.7}$ (ASTM-Kartei Nr. 19-663, (129))

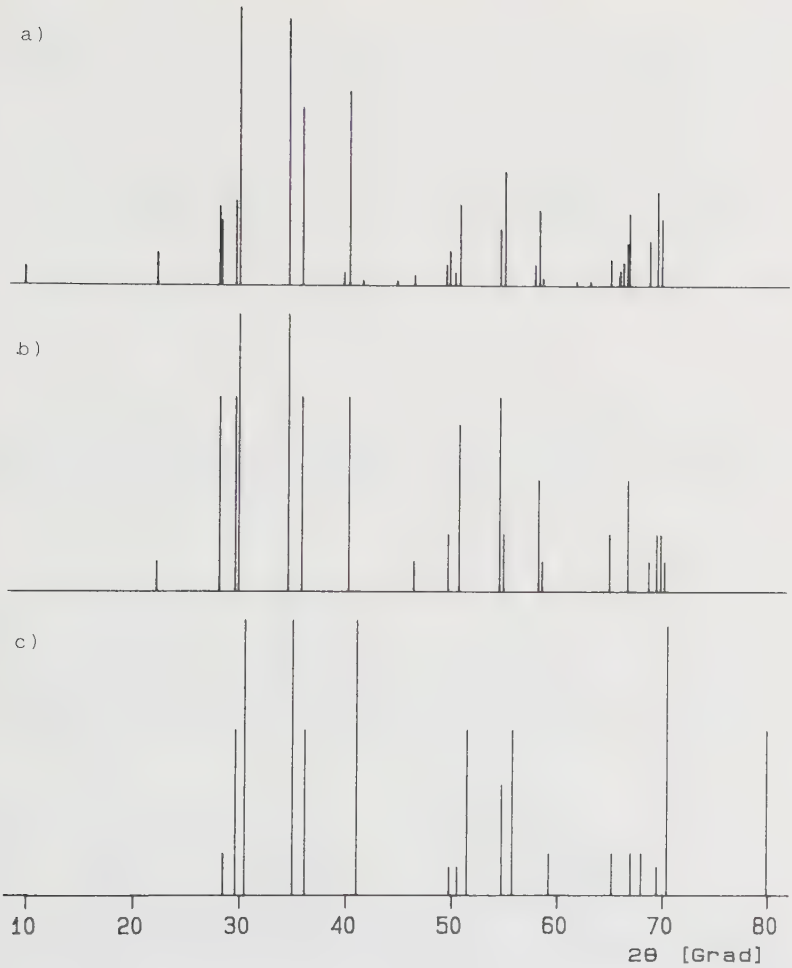


Abbildung A 8.23. Liniendiagramme der Ditelluride der "Lanthan-Gruppe"
a) $CeTe_2$ (berechnet nach (20))
b) $CeTe_2$ (ASTM-Kartei Nr. 19-300, (20))
c) Pr_4Te_7 (ASTM-Kartei Nr. 20-967, (33))

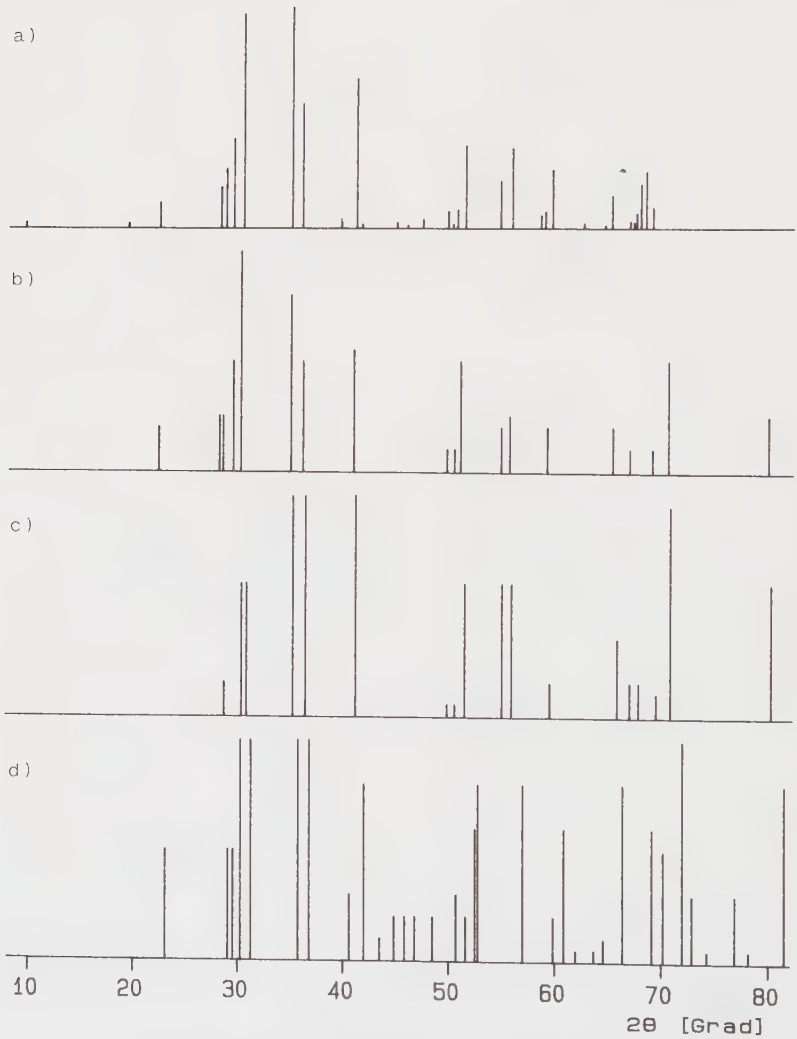


Abbildung A 8.24. Liniendiagramme der Ditelluride der "Lanthan-Gruppe"

a) $NdTe_{1.89}$ (berechnet nach (8))
b) $NdTe_2$ (ASTM-Kartei Nr. 18-867, (37))
c) Nd_4Te_7 (ASTM-Kartei Nr. 20-773, (33))
d) $GdTe_2$ (ASTM-Kartei Nr. 19-483)

1964 verfeinerten Pardo et al. (20) die Struktur von $CeTe_2$ anhand von Pulverdaten. $CeTe_2$ kristallisiert demnach in einer anti-Fe_2As-Struktur mit der Raumgruppe P 4/nmm (siehe Tab. A 8.7.); der R-Wert betrug für 24 Reflexe R = 0.10. Hauptursache für den hohen Gütefaktor sind wahrscheinlich Ungenauigkeiten bei der Bestimmung der Reflexintensitäten auf den Pulverfilmen. Die Ähnlichkeit der beobachteten und berechneten Linienmuster zeigt, daß der Strukturvorschlag von Pardo und Mitarbeitern (20) der Wirklichkeit sehr nahekommt (Abb. A 8.23.).

In Abbildung A 8.24. sind die Liniendiagramme von Neodymditelluriden dargestellt. Die theoretischen d-Werte und Intensitäten wurden nach dem von Wang et al. (8) bestimmten Atomparametern unter Berücksichtigung der angegebenen Stöchiometrie von $NdTe_{1.89}$ berechnet. Die von Lin und Mitarbeitern (37) für $NdTe_2$ und von Eliseev et al. (33) für Nd_4Te_7 beobachteten Netzebenenabstände entsprechen im großen und ganzen dem theoretischen Diagramm. Die Aufnahme von Nd_4Te_7 war von zermörserten Kristallen gemacht worden; die Abweichungen zu den berechneten Werten bei den Intensitäten sind vielleicht auf Textureffekte zurückzuführen.

Die Liniendiagramme, die von Eliseev et al. (33) für zerriebene M_4Te_7-Kristalle (M = La, Pr, Nd) beobachtet wurden, gleichen weitgehend den berechneten Linienmustern (siehe Abb. A 8.22., A 8.23. und A 8.24.). Vor allem die Analogien, die bei den d-Werten auftreten, erhärten den Verdacht, daß die im Vergleich zu der von $LaTe_2$ doppelt so große Elementarzelle von La_4Te_7 die Folge einer Zwillingsbildung sein könnte (siehe Kap. 2.2.1.). Ob die M_4Te_7-Phasen tatsächlich eine anti-Fe_2As-analoge Struktur besitzen, ließe sich erst nach einer gründlichen Röntgenstrukturanalyse von Kristallen feststellen.

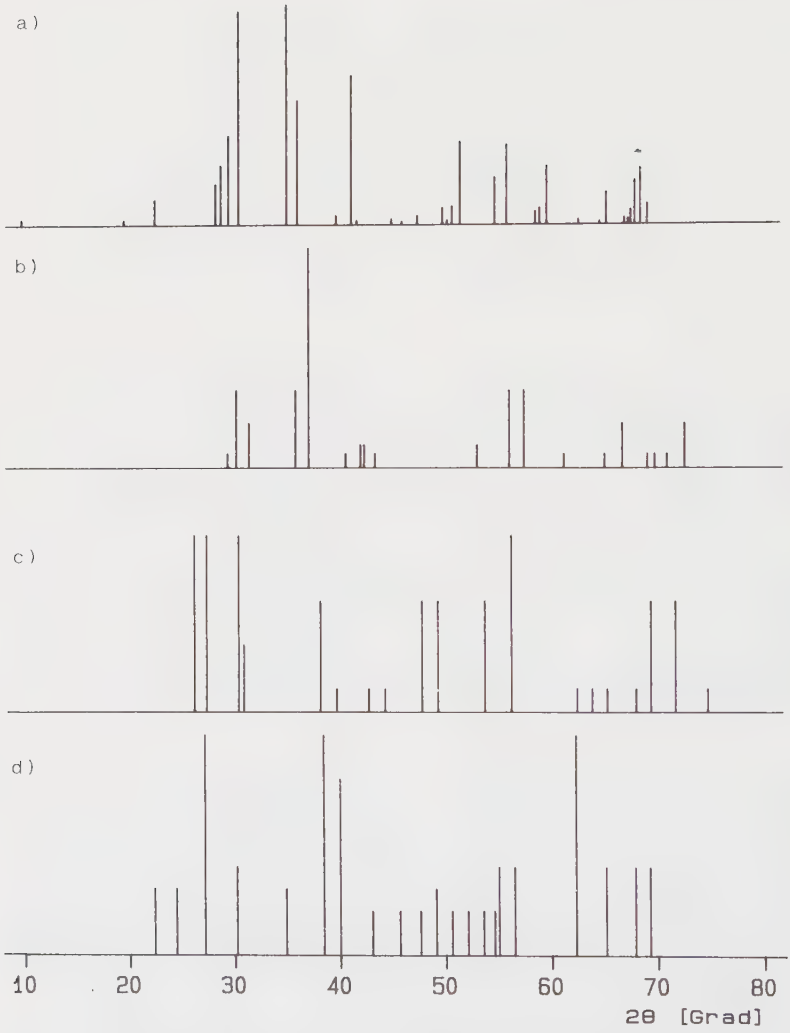


Abbildung A 8.25. Liniendiagramme der Ditelluride der "Lanthan-Gruppe"

a) $NdTe_{1.89}$ (berechnet nach (8))

b) Dy_4Te_7 (ASTM-Kartei Nr. 24-393, (133))

c) Eu_4Te_7 (ASTM-Kartei Nr. 24-416, (132))

d) Eu_3Te_7 (ASTM-Kartei Nr. 24-415, (132))

$GdTe_2$ scheint nach den in der ASTM-Kartei Nr. 19-483 angegebenen Gitterkonstanten (a = 910 pm und c = 930 pm) in einer tetragonalen Überstrukturvariante des anti-Fe_2As-Typs zu kristallisieren. Das für $GdTe_2$ beobachtete und das nach Wang et al. (8) für $NdTe_{1.89}$ berechnete Liniendiagramm sind sich jedoch so ähnlich (siehe Abb. A 8.24.), daß $GdTe_2$ auch eine anti-Fe_2As-Struktur, wie von Pardo et al. (20) angegeben, besitzen könnte. Die vorhandenen Pulverdaten erlauben keine eindeutige strukturelle Einordnung.

Abbildung A 8.25. zeigt die für die Ditelluride von Europium und Dysprosium beobachteten Netzebenenabstände. Die von Sadovskaya und Yarembash (132) für Eu_3Te_7 und Eu_4Te_7 angegebenen d-Werte und Intensitäten wurden mit dargestellt, obwohl die Autoren keine Vorschläge zu den Strukturen machen. Die Liniendiagramme der Verbindungen weichen völlig von dem Diagramm ab, das nach Wang et al. (8) für $NdTe_{1.89}$ berechnet wurde.
Das Linienmuster, das Abrikosov et al. (133) für Dy_4Te_7 beobachteten, gleicht den theoretischen Reflexlagen und Intensitäten von $NdTe_{1.89}$ (8) nur entfernt. Da es sich um die Pulverdaten eines Ansatzes handelt, in dem das Dy/Te - Verhältnis 4 : 7 betrug, überlagern sich auf der Pulveraufnahme vielleicht die Reflexe verschiedener Verbindungen.

Anhang 8.1.3.2. Die Ditelluride der "Holmium-Gruppe"

Die Ditelluride von Holmium, Erbium, Thulium und Lutetium wurden von Cannon und Hall (134) unter Druck synthetisiert. Die Strukturdaten der Verbindungen sind in Tabelle A 8.8. zusammengefaßt.

Tabelle A 8.8. Strukturdaten zu den Ditelluriden der "Holmium-Gruppe" nach Cannon und Hall (134)

Verbindung	Literatur	Angaben zur Struktur und Anmerkungen
$HoTe_{2-x}$ *	*ASTM-Kartei Nr. 23-1109	tetragonal *a = 426.4 pm c = 887.2 pm (c/a = 2.081) +a = 424.8 pm c = 886.5 pm (c/a = 2.087) °a = 424.0 pm c = 883.1 pm (c/a = 2.083) ▽a = 422.2 pm c = 880.7 pm (c/a = 2.086) Darstellung aus den Elementen (1 : 1.7) unter Druck (Reaktionsbedingungen siehe Originalliteratur; meistens MTe_3 als Nebenprodukt) Debye-Scherrer-Technik (CuKα-Strahlung, Nickelfilter, Kameradurchmesser 143.2 mm, Glaskapillaren mit einem Durchmesser von 0.5 mm als Probenträger); einige Aufnahmen zeigen bei kleinen Beugungswinkeln aufspaltende Linien, wird von den Autoren auf Absorptionseffekte zurückgeführt. Die Liniendiagramme entsprechen dem Diagramm, das für $ErTe_2$ mit den Atomlagen von $LaTe_2$ (8) berechnet wurde. Für "x" wird ein Wert von 0.3 angegeben.
$ErTe_{2-x}$ +	+ASTM-Kartei Nr. 23-979	
$TmTe_{2-x}$ °	°ASTM-Kartei Nr. 22-1456	
$LuTe_{2-x}$ ▽	▽ASTM-Kartei Nr. 23-1209	

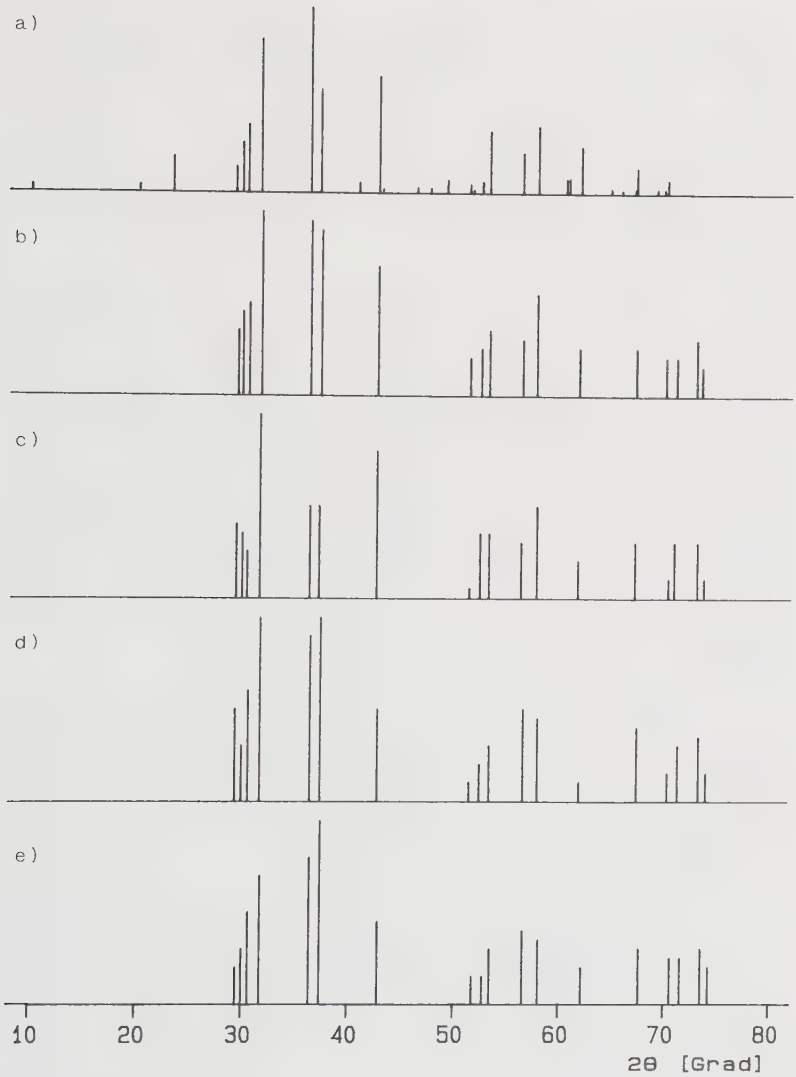


Abbildung A 8.26. Liniendiagramme der Ditelluride der "Holmium-Gruppe" nach Cannon und Hall (132)
a) $ErTe_2$ (berechnet nach (134) und (8))
b) $HoTe_{2-x}$ (ASTM-Kartei Nr. 23-1109)
c) $ErTe_{2-x}$ (ASTM-Kartei Nr. 23-979)
d) $TmTe_{2-x}$ (ASTM-Kartei Nr. 22-1456)
e) $LuTe_{2-x}$ (ASTM-Kartei Nr. 23-1209)

In Abbildung A 8.26. sind die beobachteten Linienmuster einem theoretischen Diagramm gegenübergestellt, das nach den Atomkoordinaten von $LaTe_2$ (8) für $ErTe_2$ berechnet wurde. Die große Ähnlichkeit der Strichdiagramme belegt die These, daß die Ditelluride der "Holmium-Gruppe" in der anti-Fe_2As-Struktur kristallisieren; eine Strukturverfeinerung fehlt allerdings.
Pulver aus Hochdrucksynthesen führen oft zu Röntgenaufnahmen mit diffusen Beugungslinien. Die von Cannon und Hall verwendeten Glaskapillaren mit 0.5 mm Durchmesser (134) verstärken diesen Effekt noch; aufspaltende Linien können eventuell nicht mehr aufgelöst werden und sehr schwache heben sich vielleicht vom Untergrund kaum ab. Ein Teil der strukturellen Information geht so möglicherweise verloren, für sichere Aussagen zur Struktur der Ditelluride der "Holmium-Gruppe" sind die vorliegenden Pulverdaten nicht ausreichend.

Anhang 8.2. Die Dichalkogenide der Actiniden

Die Dichalkogenide der Actiniden kristallisieren zum großen Teil in Strukturen, die denen der Lanthaniden entsprechen (44,112,121,141). Die Verbindungen von Thorium und Uran werden jedoch mit anderen Strukturtypen, z.B. dem $PbCl_2$-Typ (1,2,84,135,139), beschrieben.
Nach den in der Literatur vorhandenen Strukturdaten und der Ähnlichkeit zwischen den Liniendiagrammen lassen sich die Dichalkogenide der Actiniden jeweils in zwei Gruppen isotyper Verbindungen einteilen:

a) eine "Thorium-Gruppe" (mit den Dichalkogeniden von Thorium und Uran)
b) eine "Plutonium-Gruppe" für die Disulfide und Diselenide (mit den Verbindungen von Plutonium bis Curium) bzw. eine "Neptunium-Gruppe" für die Ditelluride (mit den Verbindungen von Neptunium bis Curium).

Tabelle A 8.9: Strukturdaten der Disulfide der "Thorium-Gruppe"

Verbindung	Literatur	Angaben zur Struktur und Anmerkungen
ThS_2	Zachariasen, 1949 (135) ASTM-Kartei Nr. 4-0437	P mnb ($PbCl_2$) (Z = 4) a = 426.8 pm (in der Originalliteratur: kX) b = 726.4 pm c = 861.7 pm Filmmethoden (CuKα-Strahlung, Nickelfilter) Bestimmung der Atomlagen anhand von Pulverdaten Das Liniendiagramm entspricht dem, das nach (1) für ThS_2 berechnet wurde.
ThS_2	Graham und McTaggart, 1960 (2)	orthorhombisch ($PbCl_2$) a = 428.3 pm b = 727.5 pm c = 861.7 pm Darstellung aus $ThS_{2.5}$ bei 900°C im Vakuum
ThS_2	*Amoretti et al., 1981 (136) +Amoretti et al., 1984 (1)	P mnb ($PbCl_2$) *a = 425.9 pm b = 724.9 pm c = 860.0 pm Untersuchung von Kristallen (EPR) +Verfeinerung der Struktur anhand von Kristalldaten (siehe Kap. 2.2.3.)

Tabelle A 8.9. (Fortsetzung)

Verbindung	Literatur	Angaben zur Struktur und Anmerkungen
γ-US_2 [1]	Picon und Flahaut, 1958 (3) ASTM-Kartei Nr. 11-483	hexagonal (Z = 3) a = 725.3 pm (in der Originalliteratur: kX) c = 406.7 pm (c/a = 0.561) Darstellung aus Uran und H_2S bei 380°C bis 400°C Filmmethoden (CuKα-Strahlung) Das Liniendiagramm ist nicht einzuordnen. Zwischen 400°C und 450°C wird eine Umwandlung von γ- nach β-US_2 beobachtet; die Art des Phasenübergangs wurde nicht geklärt.
γ-US_2	Ellert et al., 1971 (84)	hexagonal a = 725 pm c = 406 pm (c/a = 0.560) Darstellung aus U_3S_5 und Schwefel bei 370°C, Untersuchung des Systems U/S Metastabile Modifikation von US_2, bei 690°C Umwandlung in β-US_2

1) Die Bezeichnung der Modifikationen mit α, β, γ wurde unabhängig von den Angaben der jeweiligen Autoren für die entsprechenden Phasen übernommen.

Tabelle A 8.9. (Fortsetzung)

Verbindung	Literatur	Angaben zur Struktur und Anmerkungen
ß-US_2	Picon und Flahaut, 1958 (3) ASTM-Kartei Nr. 11-432	orthorhombisch ($PbCl_2$) a = 413 pm (Originalliteratur: kX) b = 712 pm c = 848 pm Darstellung aus Uran und H_2S bei Temperaturen oberhalb von 450°C Filmmethoden (CuKα-Strahlung) Das Liniendiagramm gleicht dem, das nach (1) für ThS_2 berechnet wurde. Reversibler Phasenübergang von ß-US_2 nach α-US_2 bei 1350°C
ß-US_2	Grønvold et al., 1968 (4)	P mnb ($PbCl_2$) a = 412.4 pm (angegeben für $US_{2.0}$) b = 711.7 pm c = 847.9 pm Darstellung aus den Elementen (Reaktionsführung siehe Originalliteratur) Es werden keine Phasenumwandlungen von ß-US_2 in andere Modifikationen beobachtet.

Tabelle A 8.9. (Fortsetzung)

Verbindung	Literatur	Angaben zur Struktur und Anmerkungen
ß-US_2	*Ellert et al., 1971 (84) +Ellert und Slovyanskikh, 1975 (137)	orthorhombisch a = 413 pm b = 711 pm c = 844 pm *Untersuchung des Systems U/S Beim Abdestillieren von Schwefel wird zwischen 1040°C und 1070°C ein Phasenübergang von ß-US_2 nach α-US_2 beobachtet. +Untersuchung des Systems U/S/Te
ß-US_2	Ellert et al., 1974 (50)	siehe Kap. 2.2.3. und Kap. A 8.2.2.1.(ß-USe_2 (50)) (ASTM-Kartei Nr. 30-1395: berechnete d-Werte)
α-US_2	Picon und Flahaut, 1958 (3) ASTM-Kartei Nr. 11-434	tetragonal (Z = 10) a = 1028 pm (in der Originalliteratur: kX) c = 631 pm (c/a = 0.614) Darstellung aus U_3O_8 und H_2S oberhalb 1150°C Filmmethoden (CuKα-Strahlung) Das Liniendiagramm gleicht dem von α-US_2, das nach (51) berechnet wurde (vgl. Kap. 5.1.). Hochtemperaturmodifikation von US_2

Tabelle A 8.9. (Fortsetzung)

Verbindung	Literatur	Angaben zur Struktur und Anmerkungen
$US_{1.9}$ (α-US_2)	Grønvold et al., 1968 (4)	tetragonal a = 1025.9 pm (angegeben für $US_{1.98}$) c = 633.2 pm (c/a = 0.617) Darstellung aus den Elementen (Reaktionsführung siehe Originalliteratur)
α-US_2	Suski und Trzebiatowski, 1964 (138)	tetragonal a = 1025 pm c = 641 pm (c/a = 0.625) Darstellung aus den Elementen bei 700°C bis 900°C (Untersuchung der magnetischen Eigenschaften)
α-US_2	Mooney Slater, 1964 (52)	siehe Kap. 2.2.3.; Untersuchung von Kristallen "Bradley Type"-Kamera für Pulveraufnahmen (CuKα-Strahlung, Kameradurchmesser 90 mm und 190 mm) Das Liniendiagramm gleicht dem, das nach (51) für α-US_2 berechnet wurde (die in der Originalliteratur angegebenen ρF^2-Werte wurden in Intensitäten umgerechnet).

Tabelle A 8.9. (Fortsetzung)

Verbindung	Literatur	Angaben zur Struktur und Anmerkungen
$US_{1.87}$ (α-US_2)	Ellert et al., 1971 (84)	tetragonal a = 1067 pm c = 630 pm (c/a = 0.590) Untersuchung des Systems U/S α-US_2 stellt nach Meinung der Autoren keine polymorphe Modifikation von β-US_2 dar.
$US_{1.88}$ (α-US_2)	Suski et al., 1972 (85)	tetragonal a = 1031.2 pm c = 635.2 pm (c/a = 0.616) Darstellung aus den Elementen (Untersuchung der magnetischen Eigenschaften)
$US_{1.82}$ (α-US_2)	Noel und Le Marouille, 1984 (51)	siehe Kap. 2.2.3.; Röntgenstrukturanalyse von Kristallen

Anhang 8.2.1. Die Disulfide der Actiniden

Die Disulfide von Thorium und Uran - von Actinium und Protactinium liegen keine Ergebnisse vor - kristallisieren in hexagonalen, orthorhombischen ($PbCl_2$-analogen) und tetragonalen Strukturen (3,135). Die Elemente von Plutonium bis Curium besitzen Disulfide mit Strukturen, die aufgrund der Ähnlichkeit der Pulverdiagramme denen von α-LaS_2 und EuS_2 entsprechen. Über etwaige Untersuchungen von NpS_2 ist nichts bekannt.

Anhang 8.2.1.1. Die Disulfide der "Thorium-Gruppe"

Die wichtigsten Daten über die Disulfide von Uran und Thorium sind in Tabelle A 8.9. zusammengetragen. Die Ergebnisse von Röntgenstrukturanalysen anhand von Kristallen der orthorhombischen und tetragonalen Modifikationen wurden bereits in Kapitel 2.2.3. erläutert. Nach den von Amoretti et al. (1) für ThS_2 und den von Noel und Le Marouille (51) für α-US_2 bestimmten Ortsparametern wurden mit dem Programm Lazy-Pulverix (55) theoretische Linienlagen und Intensitäten berechnet. In den Abbildungen A 8.27. und A 8.28. sind sie als Strichdiagramme (54) den beobachteten d-Werten gegenübergestellt.

Fast völlige Übereinstimmung besteht zwischen dem berechneten Beugungsmuster von ThS_2 (1) und den für die $PbCl_2$-analogen Disulfide der "Thorium-Gruppe" beobachteten Diagrammen (3,135). Vieles spricht dafür, daß wie Picon und Flahaut vorschlagen - ThS_2 und β-US_2 tatsächlich die gleiche Struktur aufweisen. Die bis jetzt bei Untersuchungen von Kristallen erzielten Ergebnisse ((50), Kap. 2.2.3.;

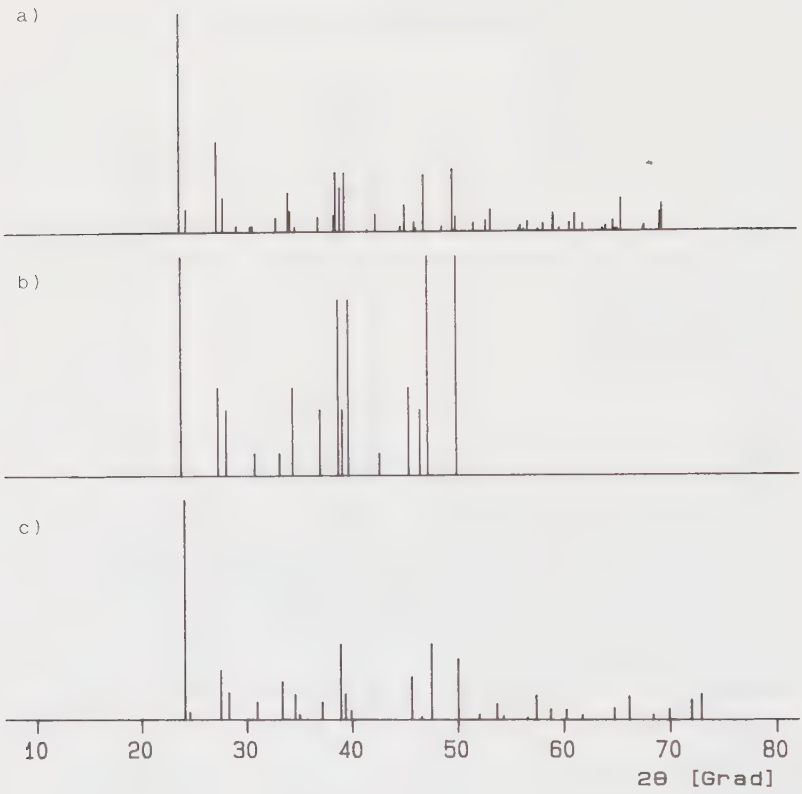


Abbildung A 8.27. Liniendiagramme der Disulfide der "Thorium-Gruppe"

a) ThS_2 berechnet nach (1)

b) ThS_2 (ASTM-Kartei Nr. 4-0437, (135))

c) β-US_2 (ASTM-Kartei Nr. 11-432, (3))

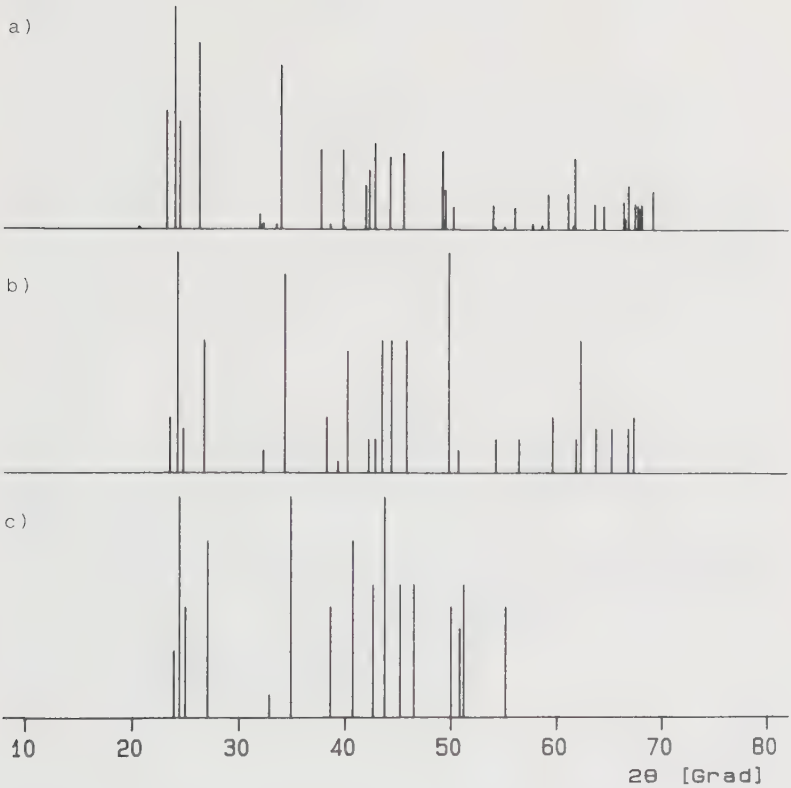


Abbildung A 8.28. Liniendiagramme der Disulfide der "Thorium-Gruppe"
a) α-US_2 (berechnet nach (51))
b) α-US_2 (ASTM-Kartei Nr. 11-434, (3))
c) α-US_2 (beobachtet (52))

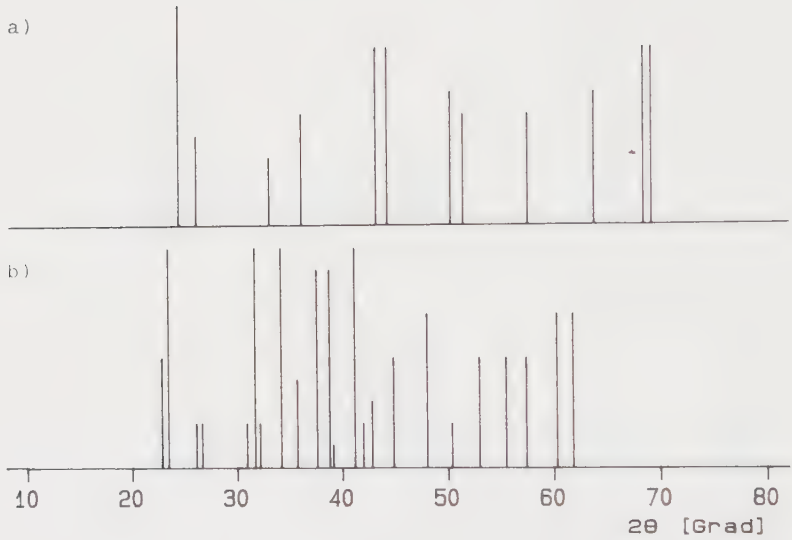


Abbildung A 8.29. Liniendiagramme der Disulfide der "Thorium-Gruppe"
a) γ-US_2 (ASTM-Kartei Nr. 11-433, (3))
b) Th_7Se_{12} (ASTM-Kartei Nr. 7-355, (139))

siehe Kap. 5.6.) reichen für einen Beweis nicht aus.

In Abbildung A 8.28. sind die von Picon und Flahaut (3) bzw. von Mooney Slater (52) beobachteten Pulverdiagramme von α-US_2 den d-Werten gegenübergestellt, die nach Noel und Le Marouille (51) berechnet wurden. Die Diagramme stimmen sowohl in den Reflexlagen wie auch in den Intensitäten im großen und ganzen überein. Anstelle der von Mooney Slater angegebenen - sogenannten - ρF^2-Werte wurden für die Darstellung der Linien relative Intensitäten verwendet.

Die u.a. von Picon und Flahaut (3) beschriebene hexagonale Phase von US_2 zeigt ein völlig neues Linienmuster (siehe Abbildung A 8.29.). Da das Diagramm keinerlei Ähnlichkeit mit den d-Werten aufweist, die von D'Eye für Th_7Se_{12} beobachtet wurden (139), handelt es sich bei den beiden hexagonal beschriebenen Substanzen offensichtlich um strukturell eigenständige Verbindungen. Auf eine Diskussion der M_7X_{12}-Phasen wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit verzichtet (siehe Kap. 2.2.3.).

Anhang 8.2.1.2. Die Disulfide der "Plutonium-Gruppe"

Bei den Strukturuntersuchungen der Disulfide von Plutonium, Americium und Curium standen nur Substanzen in Pulverform zur Verfügung. Die Verbindungen werden als tetragonal (mit c/a-Verhältnissen von ungefähr 1 oder 2), aber auch als kubisch bzw. monoklin beschrieben (Tab. A 8.10.).

Die Liniendiagramme, die für PuS_2 (112) beobachtet und für α-LaS_2 (5,17) mit dem Programm Lazy-Pulverix (55) berechnet wurden, sind in Abbildung A 8.30. dargestellt. Die Li-

Tabelle A 8.10. Strukturdaten zu den Disulfiden der "Plutonium-Gruppe"

Verbindung	Literatur	Angaben zur Struktur und Anmerkungen
PuS_{2-x}	+Marcon und Pascard, 1966 (141) oMarcon und Pascard, 1966 (121) *Marcon, 1969 (44)	+*tetragonal (anti-Fe_2As) a = 394.3 pm c = 796.2 pm (c/a = 2.019) o tetragonal a = 788.6 pm c = 796.2 pm (c/a = 1.010) Darstellung durch die thermische Zersetzung von PuS_2 bei 600°C x liegt im Bereich von 0.2 bis 0.1. Die für PuS_{2-x} genannten Atomlagen stimmen nicht mit denen der Raumgruppe P 4/nmm von anti-Fe_2As-analogen Strukturen überein.
PuS_2	+Marcon und Pascard, 1966 (141) oMarcon und Pascard, 1966 (121) *Marcon, 1969 (44)	+ tetragonal Z = 8 a = c = 796.2 pm d = 797 pm (d/a = 1.001)[1] o tetragonal (CeS_2) a = 796.2 pm c = 796.2 pm (c/a = 1.00) * monoklin ($CeSe_2$) a = 796.2 pm b = 398.1 pm c = 796.2 pm β = 90° Darstellung aus den Elementen (1 : 2) bei Temperaturen von 400°C bis 600°C

1) laut Originalliteratur

Tabelle A 8.10. (Fortsetzung)

Verbindung	Literatur	Angaben zur Struktur und Anmerkungen
$PuS_{1.76}$	Allbutt und Junkinson, 1967 (112)	tetragonal a = 393.6 pm c = 795.8 pm (c/a = 2.022) Darstellung aus $PuS_{2.0}$ im Vakuum (Reaktionsbedingungen siehe Originalliteratur) Guinier-Technik (CuKα-Strahlung) Das Liniendiagramm entspricht dem für EuS_2 (117) beobachteten.
$PuS_{2.0}$	Allbutt und Junkinson, 1967 (112)	kubisch (CeS_2) a = 796 pm (eventuell pseudokubisch, tetragonal mit einem c/a-Verhältnis von 2.00) Darstellung aus den Elementen bei 300°C bis 400°C (Reaktionsführung siehe Originalliteratur) Guinier-Technik (CuKα-Strahlung) Die d-Werte entsprechen denen von LaS_2.

Tabelle A 8.10. (Fortsetzung)

Verbindung	Literatur	Angaben zur Struktur und Anmerkungen
$AmS_{1.9}$	Damien und Jove, 1971 (21)	tetragonal ($PuS_{1.9}$, pseudo - anti-Fe_2As) a = 393.8 pm c = 798.1 pm (c/a = 2.027) Darstellung aus Americiumhydrid und Schwefel (im Überschuß) bei 400°C "Norelco Precision"-Pulverkamera (CuKα-Strahlung, Kameradurchmesser 114.6 mm) Das Liniendiagramm entspricht dem für EuS_2 (117) beobachteten. Aus dem Vergleich der Gitterkonstanten mit denen der Plutoniumdisulfide (121) wird die angegebene Zusammensetzung abgeleitet.
CmS_{2-x}	Damien et al., 1975 (142)	tetragonal (anti-Fe_2As; z(Cm) = 0.73, z(S) = 0.37) a = 392.6 pm c = 801 pm (c/a = 2.040) Darstellung bei 300°C aus Curiumhydrid und Schwefel (im Überschuß) Filmmethoden (CuKα-Strahlung) Die d-Werte entsprechen denen, die für EuS_2 beobachtet wurden.

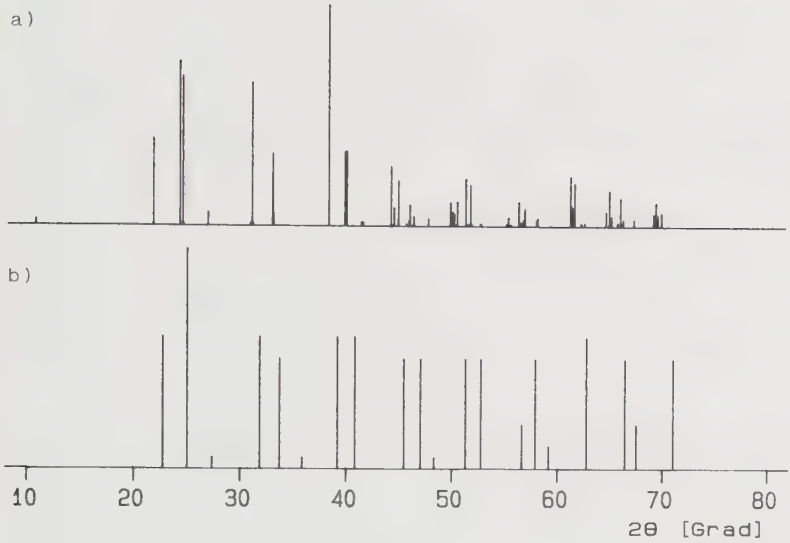


Abbildung A 8.30. Liniendiagramme der Disulfide der "Plutonium-Gruppe"
a) α-LaS_2 (berechnet nach (17) und (5))
b) PuS_2 (beobachtet (112))

nienmuster entsprechen sich zwar, was die Reflexlagen betrifft, bezüglich der Intensitäten weichen sie jedoch etwas voneinander ab. Vielleicht bilden Fehler bei der Abschätzung der beobachteten Intensitäten und eine schlechte Kristallinität der Probe die Hauptursachen für die auftretenden Unterschiede.
Die Analogien zwischen den d-Werten von α-LaS_2 (5,17) und PuS_2 (112) sprechen für die These von Marcon (44), daß PuS_2 die gleiche Struktur wie die Disulfide der "Lanthangruppe" besitzt. Um als Beweis zu dienen, sind die von Allbutt und Junkinson (112) angegebenen Pulverdaten aber zu ungenau.

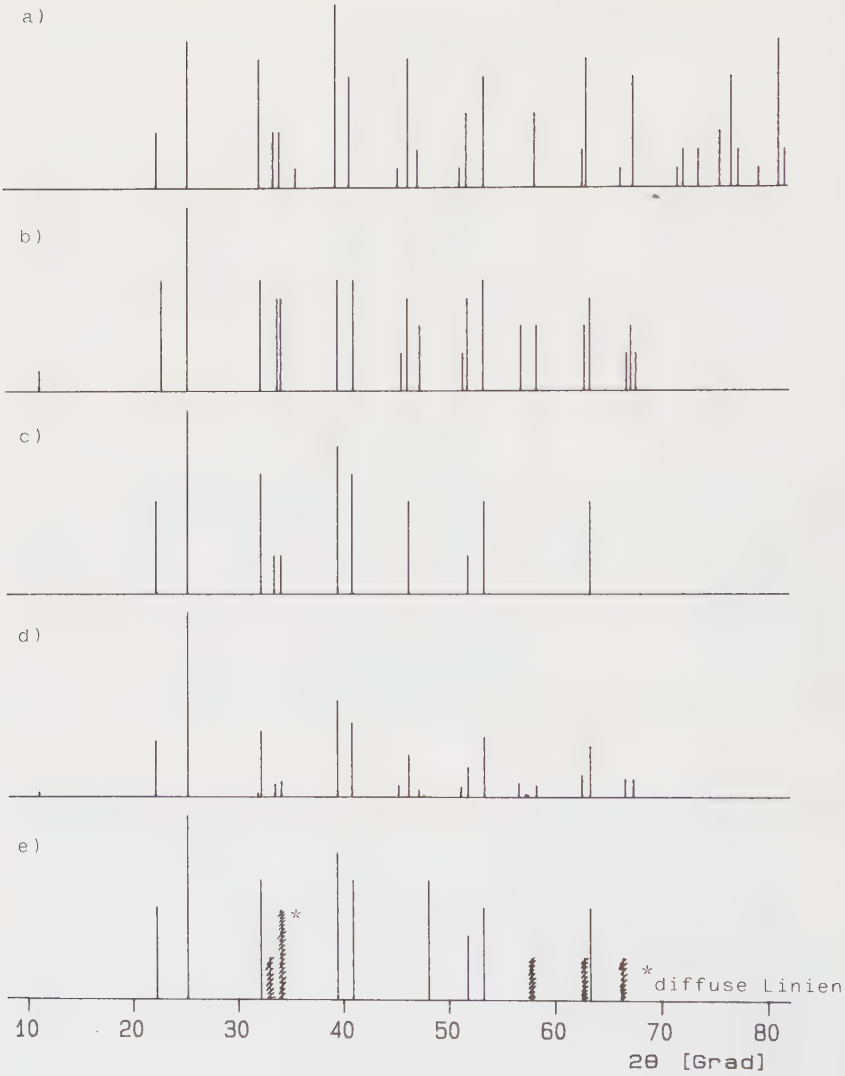


Abbildung A 8.31. Liniendiagramme der Disulfide der "Plutonium-Gruppe"

a) EuS_2 (beobachtet (117))
b) $PuS_{1.76}$ (beobachtet (112))
c) CmS_{2-x} (beobachtet (142))
d) CmS_2 (berechnet nach (142))
e) $AmS_{1.9}$ (beobachtet (21))

Neben PuS_2 wird in der Literatur (44,112,121,141) noch eine nichtstöchiometrische Phase PuS_{2-x} beschrieben. Die Verbindung soll in einer anti-Fe_2As-analogen Struktur (44, 112,141) kristallisieren, sie wird aber auch als Vertreter einer anti-Fe_2As-Überstruktur (121) charakterisiert (siehe Tab. A 8.10.).
Wie Abbildung A 8.31. zeigt, sind die Liniendiagramme von $PuS_{1.76}$ (112), CmS_{2-x} (142), $AmS_{1.9}$ (21) und das von EuS_2 (117) fast identisch; die Disulfide der "Plutonium-Gruppe" gehören wahrscheinlich zum gleichen Strukturtyp wie die Disulfide der "Samarium-Gruppe". Eine schlüssige Strukturbestimmung dieser Verbindungen fehlt allerdings (siehe Anhang Kap. 8.1.1.2.).
Die von Marcon und Pascard (121,141) für PuS_{2-x} angegebenen Atomlagen stimmen nicht mit denen einer anti-Fe_2As-analogen Struktur überein. Wie PuS_{2-x} soll CmS_{2-x} (142) im anti-Fe_2As-Typ in der Raumgruppe P 4/nmm kristallisieren (siehe Tab. A 8.10.). Das nach den von Damien und Mitarbeitern (142) angegebenen Ortskoordinaten berechnete Liniendiagramm ist neben den beobachteten Linienmustern in Abbildung A 8.31. dargestellt. Die theoretischen Netzebenenabstände und Intensitäten sowie die gefundenen Werte von CmS_2 weichen nur minimal voneinander ab.
Aufgrund der Pulverdaten könnte der Strukturvorschlag von Damien et al. (142) durchaus zutreffend sein; die verschiedenen Strukturangaben, die z.B. für Lanthandisulfid anhand der Pulveraufnahmen gemacht wurden (siehe Anhang Kap. 8.1.1.1.), weisen aber darauf hin, daß die d-Werte der Lanthaniden- und Actinidendichalkogenide nicht immer eindeutig zu interpretieren sind.

Wie die Ähnlichkeit der Liniendiagramme in den Abbildungen A 8.30. und A 8.31. zeigt, gibt sowohl für Samarium als auch für Plutonium zwei Disulfidphasen. Die eine ent-

spricht einer α-LaS_2-analogen Modifikation, während die Struktur der anderen als tetragonal beschrieben wird (20, 41,112,121,141). Bei SmS_2 scheint die Annahme berechtigt, daß es sich bei den beiden beobachteten Phasen (20) um die Hoch- und Tieftemperaturform handelt (Anhang Kap. 8.1.1.2.). Für $PuS_{2.0}$ und PuS_{2-x} läßt sich mit den vorhandenen Informationen die Beziehung zwischen den beiden Phasen nicht eindeutig klären. Die Temperatur für die Darstellung wird von 300°C bis 600°C angegeben (44,112). Bei 600°C soll sich im Vakuum unter Schwefelabspaltung PuS_{2-x} bilden, oberhalb von 600°C Pu_2S_3 als Zersetzungsprodukt entstehen. Falls die Phasenumwandlung von der pseudokubischen in die "tetragonale" Modifikation mit einer Zersetzung einhergeht, könnten sich zunächst nur geringe Mengen von Pu_2S_3 bilden; besitzt das Sesquisulfid zudem eine schlechte Kristallinität, ist es möglicherweise röntgenographisch nicht nachweisbar und nach den Ergebnissen von chemischen Analysen scheint das Produkt eine nichtstöchiometrische Phase zu sein. Zur Klärung des Sachverhalts müßten nicht nur die Strukturen der beschriebenen Phasen, sondern auch das thermische Verhalten von Plutoniumdisulfid genauer untersucht werden.

Anhang 8.2.2. Die Diselenide der Actiniden

Wie die Disulfide lassen sich die Diselenide der Actiniden strukturell in zwei Gruppen einteilen. Thorium- und Urandiselenide kristallisieren in Strukturen, die denen der Sulfide analog sind und z.B. zum $PbCl_2$-Typ gehören (86, 143), während die Diselenide der Elemente von Plutonium bis Curium zur Familie der anti-Fe_2As-Strukturen (21,44, 142) gehören. Zu den Verbindungen von Actinium, Protacti-

Tabelle A 8.11. Strukturdaten zu den Diseleniden der "Thorium-Gruppe"

Verbindung	Literatur	Angaben zur Struktur und Anmerkungen
$ThSe_2$	D'Eye et al., 1952 (143)	P mnb ($PbCl_2$) a = 499 pm (Originalliteratur X.U.) b = 752 pm c = 940 pm Darstellung aus den Elementen (1 : 2) bei 700°C
$ThSe_2$	D'Eye, 1953 (139) ASTM-Kartei Nr. 7-385	Pmnb (Z = 4) a = 442.0 pm (in der Originalliteratur: kX) b = 761.0 pm c = 906.4 pm keine Angaben zur Darstellung Guinier-Technik (CuKα-Strahlung) Das Liniendiagramm gleicht dem Diagramm, das nach (1) berechnet wurde. Die angegebenen Atomkoordinaten entsprechen den x-,y-,$\bar{z}$-Werten von ThS_2 (1) (statt y- und z-Parameter sind x- und y-Werte in der Originalliteratur aufgeführt).
$ThSe_2$	Graham und McTaggart, 1960 (2)	orthorhombisch ($PbCl_2$) a = 443.5 pm b = 762.9 pm c = 908.5 pm Darstellung aus $ThSe_{2.5}$ bei 900°C im Vakuum

Tabelle A 8.11. (Fortsetzung)

Verbindung	Literatur	Angaben zur Struktur und Anmerkungen
γ-USe_2	Khodadad, 1957 (86)	hexagonal (Z = 3; γ-US_2) a = 768 pm c = 421 pm (c/a = 0.548) Darstellung aus USe_3 bei 570°C bis 580°C im Vakuum
γ-USe_2	Ellert et al., 1971 (84)	hexagonal a = 764 pm c = 424 pm (c/a = 0.555) Darstellung aus U_3Se_5 und Selen bei 500°C bis 520°C; Untersuchung des Systems U/Se Metastabile Modifikation, bei 760°C Umwandlung in β-USe_2
γ-USe_2	Breeze und Brett, 1972 (144)	hexagonal a = 763.0 pm c = 418.7 pm (c/a = 0.545) Darstellung aus UC bzw. U_2C_3 und Selen (Reaktionsbedingungen siehe Originalliteratur) Untersuchung der Systeme U/Se und U/C/Se

Tabelle A 8.11. (Fortsetzung)

Verbindung	Literatur	Angaben zur Struktur und Anmerkungen
ß-USe_2	Khodadad, 1957 (86)	orthorhombisch ($PbCl_2$) Z = 4 a = 426 pm b = 746 pm c = 898 pm Darstellung aus USe_3 bei 760°C im Vakuum
ß-USe_2	Ellert et al., 1971 (84)	orthorhombisch a = 423 pm b = 746 pm c = 895 pm Untersuchung des Systems U/Se
ß-USe_2	Breeze und Brett, 1972 (144)	orthorhombisch ($PbCl_2$) a = 423.9 pm b = 747.6 pm c = 896.7 pm Darstellung aus UC bzw. U_2C_3 und Selen (Reaktionsbedingungen siehe Originalliteratur) Untersuchung der Systeme U/Se und U/C/Se

Tabelle A 8.11. (Fortsetzung)

Verbindung	Literatur	Angaben zur Struktur und Anmerkungen
β-USe_2	Ellert et al., 1974 (50)	siehe Kap. 2.2.3.; Strukturuntersuchung von Kristallen (ASTM-Kartei Nr. 30-1393: berechnetes Liniendiagramm)
α-USe_2	Khodadad, 1957 (86)	tetragonal (α-US_2) Z = 10 a = 1073 pm c = 659 pm (c/a = 0.614) Darstellung aus USe_3 im Wasserstoffstrom bei 700°C
α-USe_2	Grønvold et al., 1968 (4)	tetragonal a = 1069.8 pm c = 661 pm (c/a = 0.618) Darstellung aus den Elementen (Reaktionsführung siehe Originalliteratur)

Tabelle A 8.11. (Fortsetzung)

Verbindung	Literatur	Angaben zur Struktur und Anmerkungen
$USe_{1.88}$ (α-USe_2)	Ellert et al., 1971 (84)	tetragonal a = 1073 pm c = 659 pm (c/a = 0.614) Untersuchung des Systems U/Se α-USe_2 ist wie α-US_2 eine eigenständige Verbindung und keine polymorphe Modifikation von USe_2.
$^{+}USe_{1.88}$ $^{o}USe_{1.98}$ (α-USe_2)	Suski et al., 1972 (85)	tetragonal ^{+}a = 1072.1 pm ^{o}a = 1069.7 pm c = 661.2 pm c = 660.6 pm (c/a = 0.617) (c/a = 0.618) Darstellung aus den Elementen (1 : 2) und durch die thermische Zersetzung von USe_3 Untersuchung der magnetischen Eigenschaften
$USe_{1.82}$ (α-USe_2)	Noel und Le Marouille, 1984 (51)	siehe Kap. 2.2.3.; Röntgenstrukturanalyse von Kristallen (vgl. Kap. 5.1.)

nium werden in der Literatur keine Angaben gemacht.

Anhang 8.2.2.1. Die Diselenide der "Thorium-Gruppe"

In Tabelle A 8.11. sind Strukturdaten der Diselenide von Thorium und Uran zusammengefaßt. Die meisten Untersuchungen wurden an Pulvern durchgeführt, nur von der tetragonalen und der orthorhombischen Modifikation von USe_2 gibt es Strukturbestimmungen anhand von Kristallen (50,51) (siehe Kap. 2.2.3.).

Nach D'Eye (139) kristallisiert $ThSe_2$ - wie ThS_2 (1) - in einer $PbCl_2$-analogen Struktur mit der Raumgruppe P mnb; die angegeben Ortsparameter entsprechen den x-, y-, $\bar{z}$-Werten, die für ThS_2 (1) verfeinert wurden. Das für $ThSe_2$ beobachtete Linienmuster (139) und das Diagramm, das mit den für ThS_2 von Amoretti et al. (1) bestimmten Atomkoordinaten berechnet wurde, sind in Abbildung A 8.32. einander gegenübergestellt. Die große Ähnlichkeit zwischen den Reflexlagen und Intensitäten spricht dafür, daß $ThSe_2$ und ThS_2 isostrukturell sind.

Während von $ThSe_2$ nur eine orthorhombische Phase beschrieben wird (2,139,143), sind für USe_2 in der Literatur drei Modifikationen aufgeführt (Tab. A 8.11.). Weder von der hexagonalen, noch von der orthorhombischen und der tetragonalen Form stehen beobachtete Linienlagen und Intensitäten zur Verfügung. Die Substanzen sollen aber die gleichen Strukturen wie die entsprechenden Disulfide besitzen (86).

Auf eine Wiedergabe der d-Werte und Intensitäten, die in der ASTM-Kartei Nr. 30-1393 für β-USe_2 aufgeführt sind, wird verzichtet; es handelt sich um ein be-

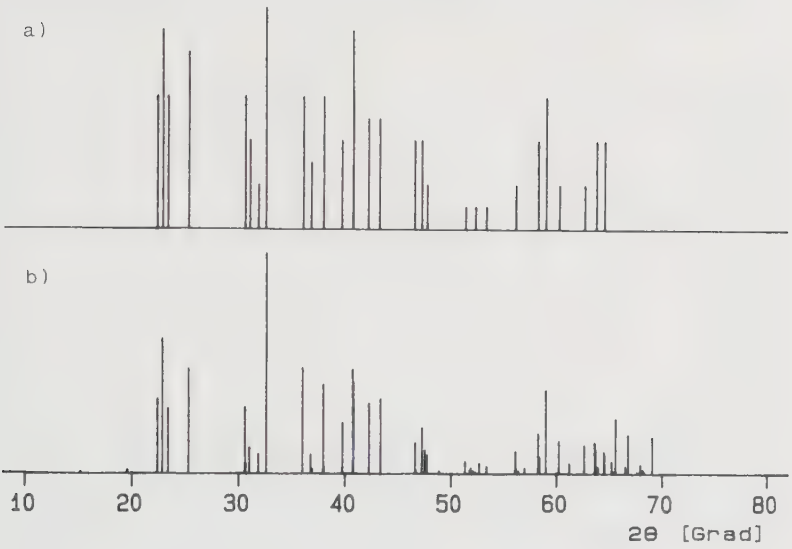


Abbildung A 8.32. Liniendiagramme der Diselenide der "Thorium-Gruppe"
a) $ThSe_2$ (ASTM-Kartei Nr. 7-835, (139))
b) $ThSe_2$ (berechnet nach (139) und (1))

rechnetes Liniendiagramm, das nach den von Ellert und Mitarbeitern (50) angegebenen Ortsparametern erstellt wurde. Die Ergebnisse der von den russischen Autoren durchgeführten Strukturbestimmung sind jedoch nicht korrekt (siehe Kap. 2.2.3.).

Tabelle A 8.12. Strukturdaten zu den Diseleniden der "Plutonium-Gruppe"

Verbindung	Literatur	Angaben zur Struktur und Anmerkungen
$PuSe_{2-x}$	Marcon und Pascard, 1966 (121, 141)	tetragonal (PuS_2) a = 819.8 pm c = 836.4 pm (c/a = 1.020) Darstellung durch den thermischen Abbau von $PuSe_2$ (141)
$PuSe_{1.8}$	Marcon, 1969 (44)	tetragonal (pseudo - anti-Fe_2As, $ErSe_2$) a = 410 pm c = 836.4 pm (c/a = 2.040) Darstellung aus $PuSe_{1.9}$ im Vakuum bei 800°C
$PuSe_{1.9}$	Marcon, 1969 (44)	tetragonal (anti-Fe_2As) a = 416.5 pm c = 841 pm (c/a = 2.019) Darstellung aus den Elementen (ungefähr 1 : 1.9) bei 600°C

Tabelle A 8.12. (Fortsetzung)

Verbindung	Literatur	Angaben zur Struktur und Anmerkungen
$PuSe_2$	Marcon und Pascard, 1966 (121,141)	tetragonal (PuS_2) a = 833 pm c = 841 pm (c/a = 1.01) Darstellung aus den Elementen (1 : 2) bei 600°C
$PuSe_2$	Allbutt und Junkinson, 1967 (112)	tetragonal (anti-Fe_2As) a = 413.2 pm c = 834.3 pm (c/a = 2.019) Darstellung aus den Elementen (vgl. PuS_2 und $Pus_{1.76}$ in Tabelle A 8.10.)
$AmSe_{1.8}$	Damien und Jove, 1971 (21)	tetragonal (pseudo - anti-Fe_2As) a = 409.6 pm c = 834.7 pm (c/a = 2.038) Darstellung aus Americiumhydrid und Selen (im Überschuß) bei 400°C "Norelco Precision"-Pulverkamera (CuKα-Strahlung, Kameradurchmesser 114.6 mm) Die d-Werte entsprechen denen, die von Haase und Mitarbeitern (11) für α-$ErSe_2$ beobachtet wurden.

Tabelle A 8.12. (Fortsetzung)

Verbindung	Literatur	Angaben zur Struktur und Anmerkungen
$CmSe_{2-x}$	Damien et al., 1975 (142)	tetragonal (anti-Fe_2As; z(Cm) = 0.73, z(S) = 0.37) a = 409.6 pm c = 839.6 pm (c/a = 2.050) Darstellung bei 440°C aus Curiumhydrid und Selen (im Überschuß) Filmmethoden (CuKα-Strahlung) Das Liniendiagramm entspricht dem Diagramm, das mit den angegebenen Atomkoordinaten für eine anti-Fe_2As-analoge Struktur berechnet wurde. Es hat aber auch Ähnlichkeit mit dem Diagramm, das von Haase und Mitarbeitern (11) für α-$ErSe_2$ beobachtet wurde.

Anhang 8.2.2.2. Die Diselenide der "Plutonium-Gruppe"

Die Diselenide von Plutonium, Americium und Curium wurden nur anhand von Pulvern charakterisiert; die Strukturdaten sind in Tabelle A 8.12. zusammengefaßt.
Sowohl Marcon und Pascard (44,121,141) wie auch Allbutt und Junkinson (112) beschreiben Plutoniumdiselenide. Keiner der Autoren macht jedoch Angaben über die beobachteten Linienlagen und Intensitäten, so daß $PuSe_2$ nicht den gleichen Strukturtyp wie die Diselenide von Americium und Curium besitzen muß.

Die von $AmSe_{1.8}$ (21) und $CmSe_{2-x}$ (142) beobachteten Liniendiagramme sind in Abbildung A 8.33. dargestellt. Ebenfalls gezeichnet ist das theoretische Beugungsmuster von $CmSe_2$, das nach dem Strukturvorschlag von Damien und Mitarbeitern (142) berechnet wurde. Da die Diagramme fast identisch sind, kann nicht ausgeschlossen werden, daß die Diselenide der Plutonium-Gruppe tatsächlich in der anti-Fe_2As-Struktur kristallisieren. Auffallend ist jedoch die große Ähnlichkeit der Beugungsmuster mit den d-Werten und Intensitäten, die für α-$ErSe_2$, das eine anti-Fe_2As-Überstruktur besitzen soll, von Haase et al. angegeben werden (11).
Ob die Diselenide der "Plutonium-Gruppe", wie vorgeschlagen, in einer anti-Fe_2As-Struktur kristallisieren oder ob sie eine der Überstrukturvarianten der Lanthanidendiselenide besitzen, werden wahrscheinlich erst Untersuchungen von Kristallen zeigen können.

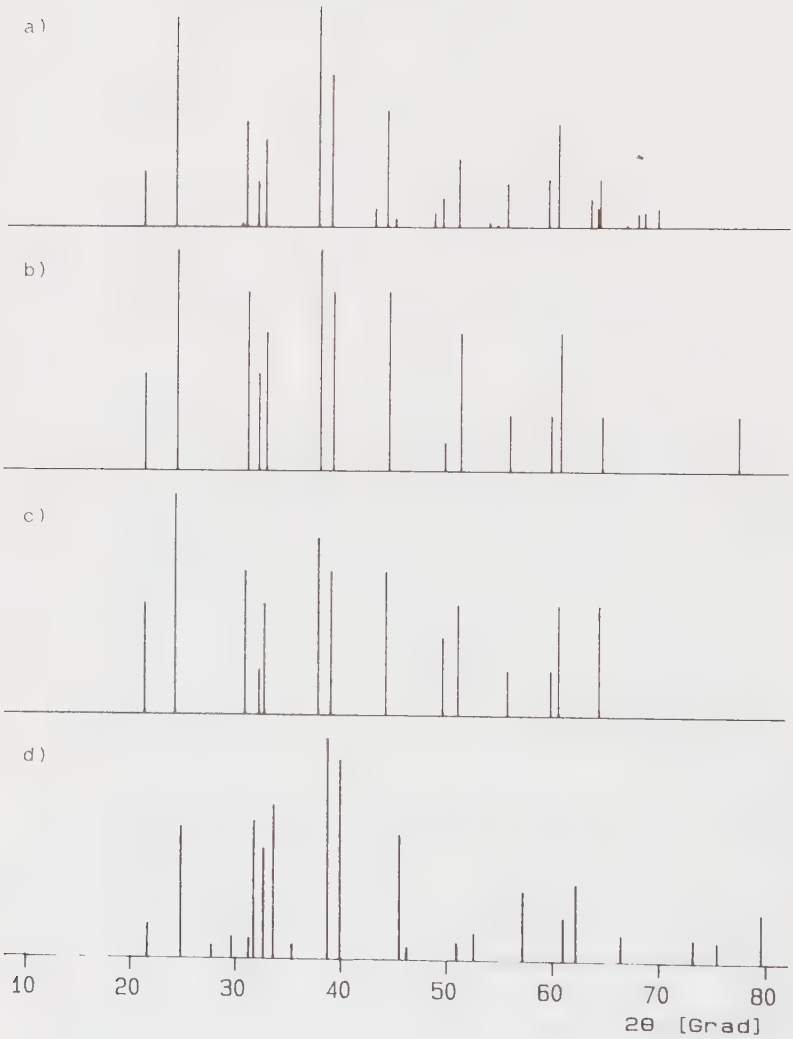


Abbildung A 8.33. Liniendiagramme der Diselenide der "Plutonium-Gruppe"

a) $CmSe_{2-x}$ (beobachtet (142))

b) $CmSe_2$ (berechnet nach (142))

c) $AmSe_{1.8}$ (beobachtet (21))

d) α-$ErSe_2$ (ASTM-Kartei Nr. 18-842, (11))

Tabelle A 8.13. Strukturdaten zu den Ditelluriden der "Thorium-Gruppe"

Verbindung	Literatur	Angaben zur Struktur und Anmerkungen
$ThTe_2$	Graham und McTaggart, 1960 (2)	hexagonal a = 849 pm c = 901 pm (c/a = 1.061) Darstellung bei 600°C aus $ThTe_3$ Komplexes Linienmuster; bei der angegebenen Elementarzelle könnte es sich auch um eine Pseudozelle handeln.
$UTe_{1.75}$ (U_4Te_7)	Slovyanskikh et al., 1968 (91) ASTM-Kartei Nr. 21-1403	keine Angaben zur Struktur Untersuchung des Systems U/Te Filmmethoden (FeKα-Strahlung, Kameradurchmesser 57.3 mm) Das Liniendiagramm gleicht entfernt dem Diagramm, das nach (9) für UTe_2 berechnet wurde.
UTe_2	Ferro, 1954 (93)	tetragonal a = 400.6 pm c = 747.1 pm (c/a = 1.865) Laut (24) handelt es sich nach den Gitterkonstanten um UOTe (a = 400.4 pm, c = 749.1 pm (24)).

Tabelle A 8.13. (Fortsetzung)

Verbindung	Literatur	Angaben zur Struktur und Anmerkungen
UTe_2	Slovyanskikh et al., 1968 (91) ASTM-Kartei Nr. 21-1405	keine Angaben zur Struktur Untersuchung des Systems U/Te Röntgentechnik siehe $UTe_{1.75}$ Das Liniendiagramm entspricht dem Diagramm, das nach (9) für UTe_2 berechnet wurde.
UTe_2	Klein Haneveld und Jellinek, 1970 (9) ASTM-Kartei Nr. 24-1370	I mmm (Z = 4) a = 416.17 pm b = 612.76 pm c = 1396.5 pm Darstellung aus den Elementen (1 : 1.75 bis 1 : 2) bei 1000°C (Reaktionsführung siehe Originallieratur) Diffraktometer (CuKα-Strahlung, Nickelfilter) Strukturverfeinerung anhand von Pulverdaten (Atomkoordinaten siehe Tab. 5.13.) Das Liniendiagramm entspricht dem, das mit den angegebenen Ortsparametern berechnet wurde.

Tabelle A 8.13. (Fortsetzung)

Verbindung	Literatur	Angaben zur Struktur und Anmerkungen
UTe_2	Ellert et al., 1971 (94)	Untersuchung von Kristallen (siehe Kap. 5.2.), als Raumgruppe wurde P nnn bestimmt.
UTe_{2-x}	Breeze et al., 1971 (110)	orthorhombisch a = 416.2 pm b = 612.4 pm c = 1397.3 pm Darstellung aus den Elementen bei 1100°C (Reaktionsbedingungen siehe Originalliteratur) x liegt im Bereich von 0.0 bis 0.22. Untersuchung des Systems U/C/Te
UTe_2	Suski, 1972 (102)	orthorhombisch a = 418 pm b = 613 pm c = 1399.2 pm Darstellung aus den Elementen nach (9) Untersuchung der magnetischen Eigenschaften

Tabelle A 8.13. (Fortsetzung)

Verbindung	Literatur	Angaben zur Struktur und Anmerkungen
UTe_2	Ellert und Slovyanskikh, *1972 (146), +1974 (145), °1975 (137)	orthorhombisch *a = 417 pm b = 614 pm c = 1397 pm (Kristalle) *a = 416 pm b = 612 pm c = 1397 pm (Pulver) +a = 418 pm b = 614 pm c = 1402 pm °a = 416 pm b = 613 pm c = 1397 pm *Darstellung von Kristallen über eine Transportreaktion mit Brom (880°C → 800°C); UTe_2 in Pulverform wurde mit der "Destillationsmethode" (siehe Originalliteratur) dargestellt. +Untersuchung des Systems Se/Te/U °Untersuchung des Systems S/Te/U
UTe_{2-x}	Klein Haneveld und Jellinek, 1969 (92)	P 4/nmm (ZrSiS) a = 424.3 pm c = 894.6 pm (c/a = 2.108) Nach (9) wird die Phase durch Spuren von Germanium stabilisiert.

Tabelle A 8.13. (Fortsetzung)

Verbindung	Literatur	Angaben zur Struktur und Anmerkungen
UTe_2	ASTM-Kartei Nr. 35-1483	P a3 (Pyrit-Struktur)
	(D. Pfoertsch, Pennsylvania State University)	a = 546.9 pm
		Keine Angaben zur Darstellung
		Diffraktometer (CuKα-Strahlung, Monochromator)
		Das Liniendiagramm ist nicht einzuordnen.
$UTe_{2.33}$ (U_3Te_7)	Slovyanskikh et al., 1968 (91)	Keine Angaben zur Struktur
		Untersuchung des Systems U/Te
	ASTM-Kartei Nr. 21-1402	Röntgentechnik siehe $UTe_{1.75}$
		Das Liniendiagramm ist nicht einzuordnen.

Anhang 8.2.3. Die Ditelluride der Actiniden

Die Ditelluride der Actiniden lassen sich wie die Disulfide und die Diselenide in zwei Gruppen einteilen. Die "Neptunium-Gruppe" - mit den Verbindungen der Elemente von Neptunium bis Curium - kristallisiert wie die Ditelluride der "Lanthan-Gruppe" im anti-Fe_2As-Typ (16,25,26,27,112). Von den Ditelluriden der "Thorium-Gruppe" stehen nur von UTe_2 fundierte Daten zur Verfügung (9). Die Struktur von UTe_2 stellt einen Typ dar, zu dem wahrscheinlich auch die Hochtemperaturmodifikation von $ErSe_2$ gehört (11,107).

Die vorgenommene Einteilung der Actinidenditelluride hat einen eher provisorischen Charakter, da die über die Verbindungen der "Thorium-Gruppe" vorhandenen Informationen sehr spärlich sind; die Untersuchungen der Ditelluride der "Neptunium-Gruppe" wurden abgesehen von der Röntgenstrukturanalyse von $AmTe_{1.73}$ (16) (siehe Kap. 2.2.1.) nur an Pulvern durchgeführt.

Anhang 8.2.3.1. Die Ditelluride der "Thorium-Gruppe"

Wie aus Tabelle A 8.13. ersichtlich gibt es kaum Ergebnisse von Strukturbestimmungen an $ThTe_2$. Für D'Eye und Sellman (72) steht aufgrund des Pulverfilms nur fest, daß $ThTe_2$ keine $ThSe_2$-analoge Struktur besitzt. Da von $ThTe_2$ keine beobachteten d-Werte zur Verfügung stehen, bleibt es offen, ob die Ditelluride von Thorium und Uran tatsächlich im gleichen Strukturtyp kristallisieren.

UTe_2 wurde in der Literatur sowohl als tetragonal wie auch als orthorhombisch beschrieben (siehe Tab. A 8.13.). Klein

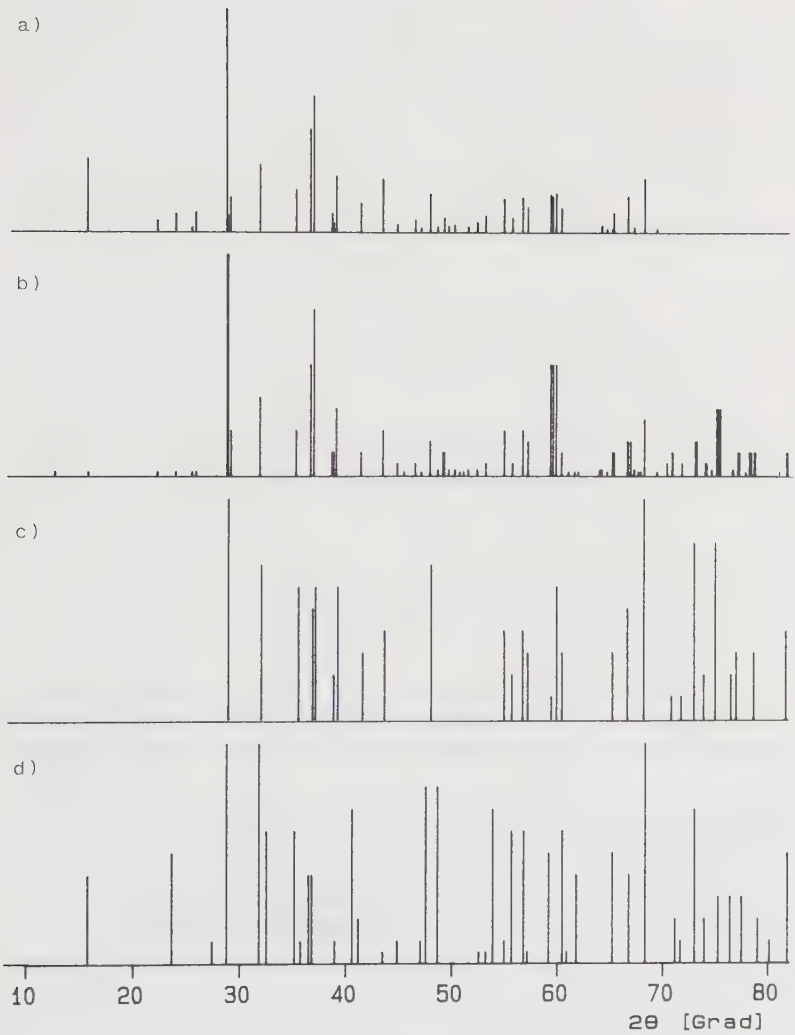


Abbildung A 8.34. Liniendiagramme der Ditelluride der "Thorium-Gruppe"

a) UTe_2 (berechnet nach (9))

b) UTe_2 (ASTM-Kartei Nr. 24-1370, (9))

c) UTe_2 (ASTM-Kartei Nr. 21-1405, (91))

d) U_4Te_7 (ASTM-Kartei Nr. 21-1404, (91))

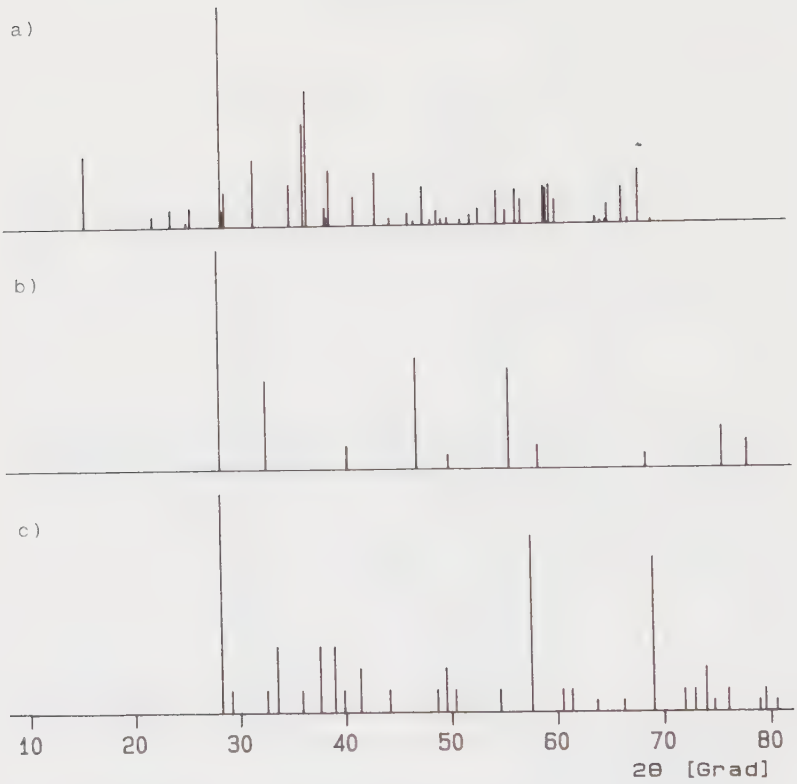


Abbildung A 8.35. Liniendiagramme der Ditelluride der "Thorium-Gruppe"
a) UTe_2 (berechnet nach (9))
b) UTe_2 (ASTM-Kartei Nr. 35-1483)
c) U_3Te_7 (ASTM-Kartei Nr. 21-1402, (91))

Haneveld und Jellinek (9) verfeinerten anhand von Pulverdaten ein orthorhombisches Strukturmodell mit der Raumgruppe I mmm; mit 74 Reflexlagen ergab sich ein R-Wert von R = 0.089. Während russische Autoren (94) anhand von Kristallen die Raumgruppe P nnn bestimmten, konnten die Ergebnisse von Klein Haneveld und Jellinek (9) in einer Röntgenstrukturanalyse von UTe_2-Kristallen bestätigt werden (siehe Kap. 5.2.).

Abbildung A 8.34. zeigt die für UTe_2 (9) mit dem Programm Lazy-Pulverix (55) berechneten Linienlagen und Intensitäten und die Pulverdiagramme, die von Klein Haneveld und Jellinek (9) bzw. von Slovyanskikh et al. (91) beobachtet wurden. Die Ähnlichkeit der Beugungsmuster macht deutlich, daß die von den russischen Autoren als tetragonal beschriebene UTe_2-Phase eine orthorhombische Struktur besitzt; da die Intensitäten anhand eines Pulverfilmes geschätzt wurden, sind sie ungenauer als die Werte von Klein Haneveld und Jellinek (9), die mit dem Diffraktometer gemessen wurden.
Wie Slovyanskikh und Mitarbeiter (91) charakterisiert Ferro (93) UTe_2 als tetragonal. Die Gitterkonstanten (a = 400.6 pm, c = 747.1 pm und c/a = 1.865) sind mit denen von UOTe (24) (a = 400.4 pm, c = 749.1 pm und c/a = 1.871) fast identisch (24). Auch Klein Haneveld und Jellinek (92) beschreiben UTe_2 zunächst als tetragonal. Bei späteren Untersuchungen stellten sie aber fest (9), daß die tetragonale Phase mit Germanium verunreinigt war.

Die d-Werte, der von Slovyanskikh et al. (91) synthetisierten Phasen U_4Te_7 und U_3Te_7 sind in den Abbildungen A 8.34. bzw. A 8.35. dargestellt. Während zwischen den Liniendiagrammen von U_3Te_7 und UTe_2 keinerlei Ähnlichkeit besteht, könnte das Beugungsmuster von U_4Te_7 vielleicht

von mehreren Phasen, u.a. auch von UTe_2, verursacht worden sein. Weder zur Struktur von U_3Te_7, noch zu der von U_4Te_7 machen die Autoren Angaben.

Die kubische Modifikation von UTe_2 (ASTM-Kartei Nr. 35-1483) ist für die Ditelluride der Lanthaniden und Actiniden ungewöhnlich, da sie in der Pyritstruktur kristallisieren soll. Von D. Pfoertsch waren leider keine weiteren Informationen, z.B. über die Synthese der Substanz zu bekommen. Das Liniendiagramm ist in Abbildung A 8.35. zu sehen.

Anhang 8.2.3.2. Die Ditelluride der "Neptunium-Gruppe"

Alle Ditelluride der Elemente von Neptunium bis Curium werden als Vertreter des anti-Fe_2As-Typs beschrieben (siehe Tab. A 8.14.). Von allen Verbindungen, bis auf die von Plutonium, stehen beobachtete Linienlagen und Intensitäten zur Verfügung.

Die beobachteten d-Werte von $AmTe_{2-x}$ (26), $NpTe_{2-x}$ (25) und $CmTe_2$ (27) sind in den Abbildungen A 8.36. und A 8.37. dargestellt. Ebenfalls gezeichnet wurden die theoretischen Pulverdiagramme von $NdTe_{1.89}$ nach Wang et al. (8), von $CmTe_2$ nach Damien et al. (27) und von $AmTe_2$ nach Burns und Mitarbeitern (16).
Die Linienmuster, die für $AmTe_2$ beobachtet bzw. berechnet wurden (16,26), stimmen weitgehend überein (Abb. A 8.36.). Die Diagramme von $CmTe_2$ und $NpTe_{2-x}$ (Abb. A 8.37.) lassen sich weder den theoretischen Reflexlagen von $NdTe_{1.89}$ nach Wang et al. (8) noch dem Diagramm von $CmTe_2$ eindeutig zuordnen, das nach Damien et al. (27) berechnet wurde. Im 2θ-Bereich bei 30°C befinden sich jeweils nur zwei Linien,

Tabelle A 8.14. Strukturdaten zu den Ditelluriden der "Neptunium-Gruppe"

Verbindung	Literatur	Angaben zur Struktur und Anmerkungen
$NpTe_{2-x}$	Damien, 1974 (25) ASTM-Kartei Nr. 27-336	tetragonal (anti-Fe_2As) a = 442.4 pm c = 900.4 pm (c/a = 2.035) Darstellung aus $NpTe_3$ bei 400°C bis 700°C Debye-Scherrer-Technik (CuKα-Strahlung, Kameradurchmesser 114.6 mm; Beugungsmuster wurde bei 400°C aufgenommen) Das Liniendiagramm entspricht weitgehend dem Diagramm, das nach (8) für $NdTe_{1.89}$ berechnet wurde.
$PuTe_2$	Allbutt und Junkinson, 1967 (112)	tetragonal (anti-Fe_2As) a = 439.1 pm c = 893.8 pm (c/a = 2.036) Darstellung aus den Elementen bei 500°C

Tabelle A 8.14. (Fortsetzung)

Verbindung	Literatur	Angaben zur Struktur und Anmerkungen
$AmTe_{2-x}$	Damien, 1972 (26)	tetragonal (anti-Fe_2As) a = 436.6 pm c = 896.9 pm (c/a = 2.054) Darstellung aus $AmTe_3$ bei 400°C im Vakuum "Norelco Precision"-Kamera (CuKα-Strahlung, Kameradurchmesser 114.6 mm); das Beugungsmuster wurde bei 400°C aufgenommen. Das Liniendiagramm entspricht dem Diagramm, das nach (16) für $AmTe_2$ berechnet wurde.
$AmTe_{1.73}$	Burns et al., 1978 (16)	siehe Kap. 2.2.1.; Röntgenstrukturanalyse anhand von Kristalldaten
$CmTe_2$	Damien et al., 1976 (27)	tetragonal (anti-Fe_2As; z(Cm) = 0.729; z(Te) = 0.367) a = 432.8 pm c = 893 pm (c/a = 2.063) Darstellung aus $CmTe_3$ bei 440°C im Vakuum Norelco-Pulver-Kamera (CuKα-Strahlung, Kameradurchmesser 114.6 mm) Das beobachtete Liniendiagramm entspricht weitgehend dem berechneten.

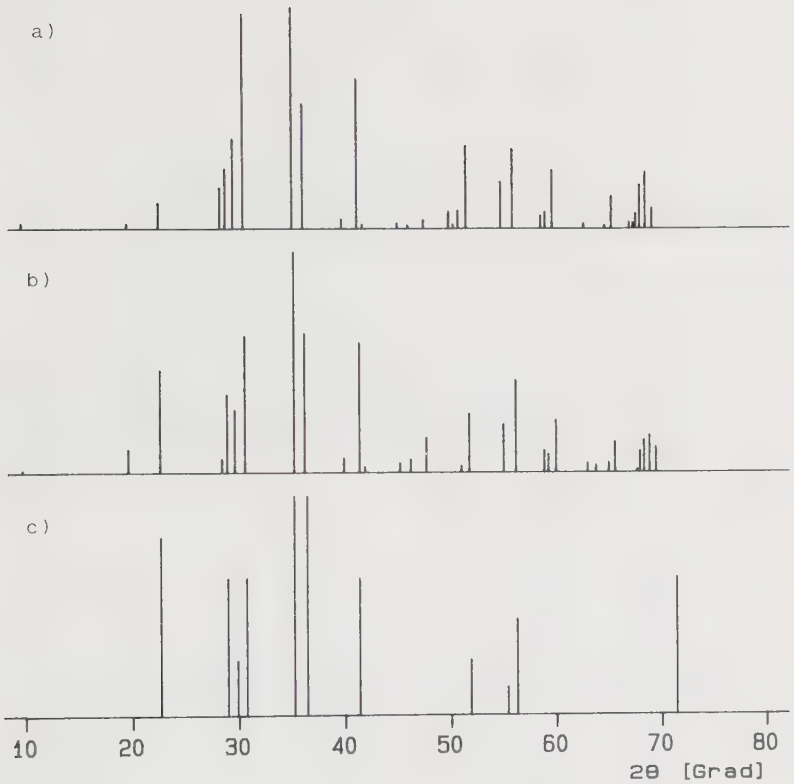


Abbildung A 8.36. Liniendiagramme der Ditelluride der "Neptunium-Gruppe"
a) $NdTe_{1.89}$ (berechnet nach (8))
b) $AmTe_2$ (berechnet nach (16))
c) $AmTe_{2-x}$ (beobachtet (26))

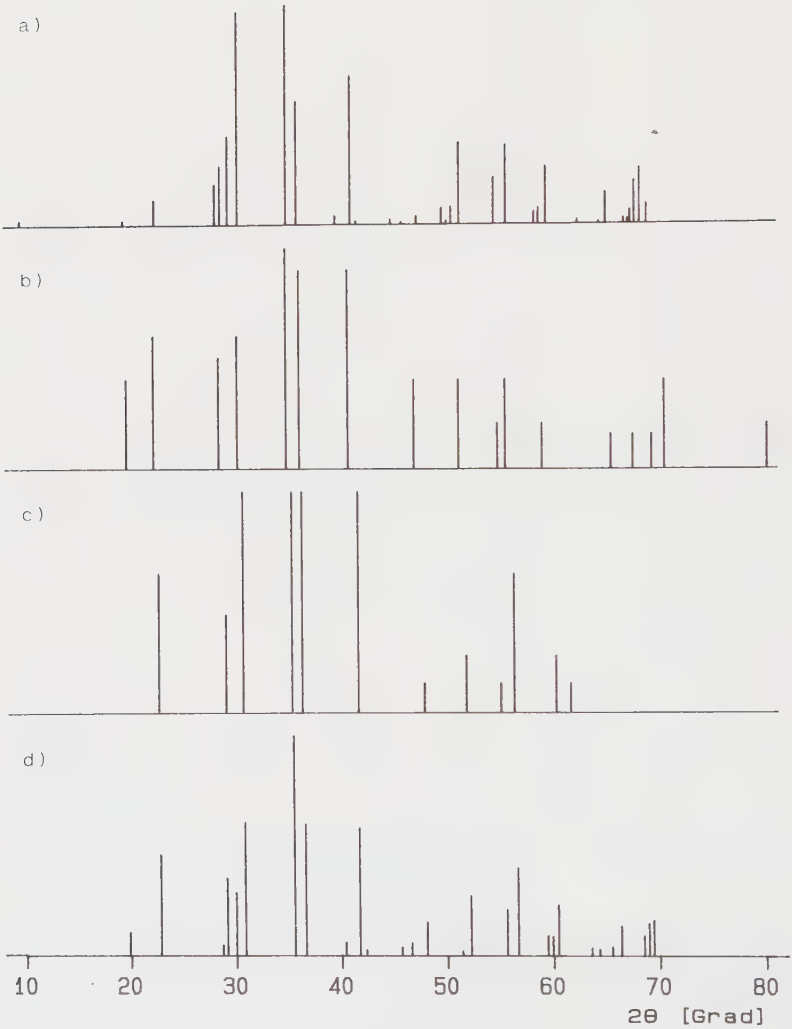


Abbildung A 8.37. Liniendiagramme der Ditelluride der "Neptunium-Gruppe"

a) $NdTe_{1.89}$ (berechnet nach (8))

b) $NpTe_{2-x}$ (ASTM-Kartei Nr. 27-336, (25))

c) $CmTe_2$ (beobachtet (27))

d) $CmTe_2$ (berechnet nach (27))

während sich vier, davon eine allerdings nur mit schwacher Intensität, berechnen lassen. Da die Ditelluride der "Neptunium-Gruppe" über den thermischen Abbau von Tellur aus den Tritelluriden hergestellt wurden (Tab. A 8.14.), besaßen die Produkte wahrscheinlich nur eine schlechte Kristallinität; Pulveraufnahmen solcher Proben zeigen eher diffuse Beugungslinien (siehe Kap. 2.1.) und die Bestimmung der d-Werte, vor allem solcher mit schwacher Intensität, wird schwierig.
Um zu beweisen, daß die Ditelluride der "Neptunium-Gruppe" tatsächlich in der anti-Fe_2As-Struktur kristallisieren, reichen die vorhandenen Pulverdaten nicht aus. Auch die Strukturbestimmung von Americiumditellurid anhand von Kristalldaten (16) läßt noch einige Fragen unbeantwortet (vgl. Kap. 2.2.1.).

9. Literaturverzeichnis

(1) G. AMORETTI, G. CALESTANI und D.C. GIORI
Z. Naturforsch. 39b, 778 (1984)

(2) J. GRAHAM und F.K. McTAGGART
Aust. J. Chem. 13, 67 (1960)

(3) M. PICON und J. FLAHAUT
Bull. Soc. Chim. France, S.772 (1958)

(4) F. GRØNVOLD, H.HARALDSEN, T. THURMANN-MOE und T. TUFTE
J. Inorg. Nucl. Chem. 30, 2117 (1968)

(5) S. BENAZETH, D.CARRÉ und P. LARUELLE
Acta Cryst. B38, 33 (1982)

(6) S. BENAZETH, D. CARRÉ und P. LARUELLE
Acta Cryst. B38, 37 (1982)

(7) J. DUGUÉ, D. CARRÉ und M. GUITTARD
Acta Cryst. B34, 403 (1978)

(8) R. WANG, H. STEINFINK und W.F. BRADLEY
Inorg. Chem. 5, 142 (1966)

(9) A.J. KLEIN HANEVELD und F. JELLINEK
J. Less-Common Metals 21, 45 (1970)

(10) A.W. WEBB und H.T. HALL
Inorg. Chem. 9, 843 (1970)

(11) D.J. HAASE, H. STEINFINK und E.J. WEISS
Inorg. Chem. 4, 538 (1965)

(12) J. FLAHAUT, M. GUITTARD und M. PATRIE
Bull. Soc. Chim. France, S.1917 (1959)

(13) A. BENACERRAF, L. DOMANGE und J. FLAHAUT
C. R. Acad. Sc. Paris 248, 1672 (1959)

(14) S.A. RING und M. TECOTZKY
Inorg. Chem. 3, 182 (1964)

(15) A.W. WEBB und T.H. HALL
Inorg. Chem. 9, 1084 (1970)

(16) J.H. BURNS, D. DAMIEN und R.G. HAIRE
Acta Cryst. B35, 143 (1979)

(17) S. BENAZETH, M. GUITTARD und J. FLAHAUT
J. Solid State Chem. 37, 44 (1981)

(18) A.A. ELISEEV, S.I. USPENSKAYA und A.A. FEDOROV
Russ. J. Inorg. Chem. 16, 786 (1971)

(19) G.M. KUZ'MICHEVA, A.A. ELISEEV, I.G. ORLOVA und
B.V. MUKHIN
Russ. J. Inorg. Chem. 28, 755 (1983)

(20) M.-P. PARDO, J. FLAHAUT und L. DOMANGE
Bull. Soc. Chim. France, S.3267 (1964)

(21) D. DAMIEN und J. JOVE
Inorg. Nucl. Chem. Letters 7, 685 (1971)

(22) R.W.G. WYCKOFF
Crystal Structures, Vol. 1, Interscience Publishers,
John Wiley & Sons, New York 1965, 2. Auflage, S.295,
S.360

(23) J. FLAHAUT
J. Solid State Chem. 9, 124 (1974)

(24) A.J. KLEIN HANEVELD und F. JELLINEK
J. Inorg. Nucl. Chem. 26, 1127 (1964)

(25) D. DAMIEN
J. Inorg. Nucl. Chem. 36, 307 (1974)

(26) D. DAMIEN
Inorg. Nucl. Chem. Letters 8, 501 (1972)

(27) D. DAMIEN, A. WOJAKOWSKI und W. MÜLLER
Inorg. Nucl. Chem. Letters 12, 441 (1976)

(28) H.M. CUNDY und A.P. ROLLET
Mathematical Models, Clarendon Press, Oxford 1954

(29) C. STROBEL
Dissertation, Erlangen 1985

(30) P. CHERIN und P. UNGER
Acta Cryst. 23, 670 (1967)

(31) R.D. SHANNON
Acta Cryst. A32, 751 (1976)

(32) A.F. WELLS
Structural Inorganic Chemistry, Clarendon Press,
Oxford 1986, 5. Auflage

(33) A.A. ELISEEV, V.G. KUZNETSOV, E.I. YAREMBASH, E.S. VIGILEVA, L.I. ANTONOVA und K.A. ZINCHENKO
Neorgan. Materialy 2, 2241 (1966)

(34) A.A. ELISEEV und E.I. YAREMBASH
Neorgan. Materialy 2, 1367 (1966)

(35) A.A. ELISEEV und E.I. YAREMBASH
Neorgan. Materialy 3, 1487 (1967)

(36) E.I. YAREMBASH, A.A. ELISEEV, V.I. KALITIN und
L.I. ANTONOVA
Neorgan. Materialy 2, 984 (1966)

(37) W. LIN, H. STEINFINK und E.J. WEISS
Inorg. Chem. 4, 877 (1965)

(38) A.A. ELISEEV, J. LAURIER, G. KOLA, E.I. YAREMBASH und
M.KH. SULEIMANOV
Zh. Strukt. Khim. 9, 538 (1968)

(39) R. WANG und H. STEINFINK
Inorg. Chem. 6, 1685 (1967)

(40) A.A. ELISEEV und V.G. KUZNETSOV
Neorgan. Materialy 1, 692 (1965)

(41) V.G. KUZNETSOV, A.A. ELISEEV und G.N. NOVITSKAYA
Khim. Svyaz Poluprov. Polumetal., S.119 (1972)
bzw.
Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie,
Sc, Y, La - Lu, Vol. C10, Springer Verlag, Berlin 1987,
8. Auflage, S.45

(42) S. BÉNAZETH, D. CARRÉ und P. LARUELLE
J. de Physique 38, C7 - 112 (1977)

(43) J.-P. MARCON und R. PASCARD
C. R. Acad. Sc. Paris 266, Série C, 270 (1968)

(44) J.-P. MARCON
CEA-R-3919

(45) Y. YANAGISAWA, F. KANAMARU und S. KUME
Acta Cryst. B35, 137 (1979)

(46) R.E. MARSH und F.H. HERBSTEIN
Acta Cryst. B39, 280 (1983)

(47) A.A. ELISEEV, S.I. USPENSKAYA und T.A. KALGANOVA
Russ. J. Inorg. Chem. 17, 1222 (1972)

(48) C.L. TESKE
Z. f. Naturforsch. 29b, 16 (1974)

(49) W.H. ZACHARIASEN
Acta Cryst. 2, 288 (1949)

(50) G.V. ELLERT, G.M. KUZ'MICHEVA, A.A. ELISEEV,
V.K. SLOVYANSKIKH und S.P. MOROZOV
Russ. J. Inorg. Chem. 19, 1548 (1974)

(51) H. NOEL und J.Y. LE MAROUILLE
J. Solid State Chem. 52, 197 (1984)

(52) R.C.L. MOONEY SLATER
Zeitschr. f. Krist. 120, 278 (1964)

(53) E. PARTHÉ und L.M. GELATO
Acta Cryst. A40, 169 (1984)

(54) R. HABERKORN
ASTM, ein Programm zur graphischen Darstellung von
d-Werten und ihren Intensitäten, Erlangen 1986

(55) K. YVON, W. JEITSCHKO und E. PARTHÉ
J. Appl. Cryst. 10, 73 (1977)

(56) G. FRIEDEL
Leçons de la Cristallographie, Librairie Scientifique
Albert Blanchard, Paris 1964, 2. Auflage (Neudruck),
S.421ff.

(57) M.J. BUERGER
Crystal-Structure Analysis, John Wiley and Sons, New York 1959, S.53ff.

(58) G. DONNAY und J.D.H. DONNAY
Can. Mineral. 12, 422 (1974)

(59) Y. LE PAGE, J.D.H. DONNAY und G. DONNAY
Acta Cryst. A40, 679 (1984)

(60) M. CATTI und G. FERRARIS
Acta Cryst. A32, 163 (1976)

(61) G. DONNAY, J.D.H. DONNAY und V.J. HURST
Acta Cryst. 8, 507 (1955)

(62) H. CURIEN und Y. LE CORRE
Bull. Soc. Franc. Minér. Crist. 81, 126 (1958)

(63) P. NIGGLI
Lehrbuch der Mineralogie und Kristallchemie, Teil 1, Verlag Gebrüder Borntraeger, Berlin 1941

(64) J.D.H. DONNAY und G. DONNAY
International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. 2, 1969, S.105f

(65) V.K. SLOVYANSKIKH, G.V. ELLERT, E.I. YAREMBASH und M.D. KORSAKOVA
Neorgan. Materialy 2, 973 (1966)

(66) V.K. SLOVYANSKIKH, G.V. ELLERT und E.I. YAREMBASH
Neorgan. Materialy 3, 1133 (1967)

(67) H. SCHÄFER
Chemische Transportreaktionen, Verlag Chemie, Weinheim Bergstr. 1962

(68) Firma Braun, München

(69) A. SIMON
J. Appl. Cryst. 3, 11 (1970)

(70) Firma Hilgenberg, Maisfeld

(71) F. WEIGEL
Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, ausgegeben von G. BRAUER, Bd. 2, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1978, 3. Auflage, S.1184ff.

(72) R.W.M. D'EYE und P.G. SELLMAN
J. Chem. Soc. London, S.3760 (1954)

(73) P.T. MOSELEY, D. BROWN und B. WHITTAKER
Acta Cryst. B28, 1816 (1972)

(74) Vierkreisdiffraktometer PW 1100, Firma Philips, Eindhoven (Niederlande)

(75) W. DAUSCH
Diplomarbeit, Erlangen 1983

(76) H. SCHÄFER und K.-D. DOHMANN
Z. anorg. allg. Chem. 299, 197 (1959)

(77) J. FLAHAUT, P. LARUELLE, M.P. PARDO und M. GUITTARD
Bull. Soc. Chim. France, S.1399 (1965)

(78) M. GUITTARD, A. BENACERRAF und J. FLAHAUT
Ann. Chim. 9, 25 (1964)

(79) Firma Stoe & Cie., Darmstadt

(80) Firma Huber, Rimsting

(81) Firma Nonius, Delft (Holland)

(82) J.G. SMEGGIL und H.A. EICK
Inorg. Chem. 10, 1458 (1971)

(83) G.M. SHELDRICK
SHELX-76, ein Programmsystem zur Strukturbestimmung,
Cambridge 1976

(84) G.V. ELLERT, V.K. SLOVYANSKIKH und V.G. SEVAST'YANOV
Russ. J. Inorg. Chem. 16, 910 (1971)

(85) W. SUSKI, A. CZOPNIK und T. MYDLARZ
Phys. Stat. Sol.(a) 12, 525 (1972)

(86) P. KHODADAD
C. R. Acad. Sc. Paris 245, 934 (1957)

(87) Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Uranium,
Suppl. Vol. C11, Springer Verlag, Berlin 1981,
8. Auflage

(88) K. KROGMANN
Giver, ein Fortran-Pogramm zur Verfeinerung von
Gitterkonstanten, Stuttgart 1966

(89) H.P. BECK
Dissertation, Karlsruhe 1972

(90) M. EITEL
SFLS, ein Programm zur Verfeinerung von Datensätzen
von Zwillings- oder Drillingskristallen,
Karlsruhe 1985

(91) V.K. SLOVYANSKIKH, E.I. YAREMBASH, G.V. ELLERT und
A.A. ELISEEV
Neorgan. Materialy 4, 624 (1968)

92) A.J. KLEIN HANEVELD und F. JELLINEK
J. Less-Common Metals 18, 123 (1969)

93) R. FERRO
Z. anorg. allg. Chem. 275, 320 (1954)

94) G.V. ELLERT, A.A. ELISEEV und V.K. SLOVYANSKIKH
Russ. J. Inorg. Chem. 16, 768 (1971)

95) W. KRÖNERT und K. PLIETH
Z. anorg. allg. Chem. 336, 207 (1965)

96) S. FURUSETH, L. BRATTÅS und A. KJEKSHUS
Acta Chem. Scand. A29, 623 (1975)

97) S. FURUSETH und A. KJEKSHUS
Acta Cryst. 18, 320 (1965)

98) F. HULLIGER
Structure and Bonding, Vol. 4, Springer Verlag,
Berlin 1968, S.84

99) P. BÖTTCHER
Angew. Chem., accept. 1987

100) V.K. SLOVYANSKIKH, N.T. KUZNETSOV und N.V. GRACHEVA
Russ. J. Inorg. Chem. 30, 314 (1985)

101) A.V. PECHENNIKOV, V.P. CHECHERNIKOV, M.E. BARYKIN,
G.V. ELLERT, V.K. SLOVYANSKIKH und E.I. YAREMBASH
Neorgan. Materialy 4, 1342 (1968)

102) W. SUSKI
Phys. Stat. Sol.(a) 13, 675 (1972)

103) L.K. MATSON, J.W. MOODY und R.C. HIMES
J. Inorg. Nucl. Chem. 25, 795 (1963)

104) M. GUITTARD und J. FLAHAUT
C. R. Acad. Sc. Paris 264, Série C, 1951 (1967)

105) J.P. DISMUKES und J.G. WHITE
Inorg. Chem. 4, 970 (1965)

106) J.P. DISMUKES und J.G. WHITE
Inorg. Chem. 3, 1220 (1964)

107) A.J. KLEIN HANEVELD und F. JELLINEK
J. Less-Common Metals 24, 229 (1971)

108) H. NOEL
J. Less-Common Metals 121, 265 (1986)

109) H. HARALDSEN, A. KJEKSHUS, E. RØST und A. STEFFENSEN
Acta Chem. Scand. 17, 1283 (1963)

110) E.W. BREEZE, N.H. BRETT und J. WHITE
J. Nucl. Mater. 39, 157 (1971)

111) M. PICON und M. PATRIE
C. R. Acad. Sc. Paris 243, 1769 (1956)

112) M. ALLBUTT und A.R. JUNKINSON
AERE - R 5541

113) Y. YANAGISAWA und S. KUME
Mat. Res. Bull. 8, 1241 (1973)

114) A.A. ELISEEV, V.A. TOLSTOVA und G.M. KUZ'MICHEVA
Russ. J. Inorg. Chem. 23, 1759 (1978)

115) T. TOIDE, T. UTSUNOMIYA, M. SATO, Y. HOSHINO, T. HATANO und Y. AKIMOTO
Bull. T. I. T. 117, 41 (1973)

116) M.D. HOUSTON
Ceramic Age 77, 49 (1961)

117) A.A. ELISEEV, O.A.SADOVSKAYA und N. VAN TAM
Neorgan. Materialy 10, 2134 (1974)

118) A.A. ELISEEV, G.M. KUZ'MICHEVA, V.V. EVDOKIMOVA und V.I. NOVOKSHONOV
Russ. J. Inorg. Chem. 21, 1600 (1976)

119) M. GUITTARD und A.-M. LOZAC'H
Bull. Soc. Chim. France, S.751 (1971)

120) S. BENAZETH, D. CARRÉ, M. GUITTARD und J. FLAHAUT
C. R. Acad. Sc. Paris 280, Série C, 1021 (1975)

121) J.P. MARCON und R. PASCARD
J. Inorg. Nucl. Chem. 28, 2551 (1966)

122) V.K. SLOVYANSKIKH, N.T. KUZNETSOV, N.V. GRACHEVA, V.I. CHECHERNIKOV und D.V. NUTSUBIDZE
Russ. J. Inorg. Chem. 28, 784 (1983)

123) A.A. ELISEEV, O.S. SADOVSKAYA und N. VAN TAM
Neorgan. Materialy 11, 424 (1975)

124) R.C. VICKERY und H.M. MUIR
Rare Earth Research, Lake Arrowhead, Calif., S.223, RC 154 (1960/61)

125) C.R. VEALE und M.F. BARRETT
J. Inorg. Nucl. Chem. 28, 2161 (1966)

126) N.Yu. PRIBYL'SKAYA, I.G. ORLOVA, O.N. SHKABURA und A.A. ELISEEV
Russ. J. Inorg. Chem. 30, 339 (1985)

127) N.T. KUZNETSOV, V.K. SLOVYANSKIKH und N.V. GRACHEVA
Russ. J. Inorg. Chem. 25, 1130 (1980)

128) A.A. ELISEEV, V.G. KUZNETSOV und E.I. YAREMBASH
Zh. Strukt. Khim. 5, 641 (1964)

129) A.A. ELISEEV, E.I. YAREMBASH, V.G. KUZNETSOV,
L.I. ANTONOVA und Z.P. STOYANTSOVA
Neorgan. Materialy 1, 1027 (1965)

130) N.T. KUZNETSOV, V.K. SLOVYANSKIKH und N.V. GRACHEVA
Russ. J. Inorg. Chem. 24, 1749 (1979)

131) M.E.I. YAREMBACH
Colloq. Intern. Centre Natl. Rech. Sci., Paris -
Grenoble, 180, 471 (1970)

132) O.A. SADOVSKAYA und E.I. YAREMBASH
Neorgan. Materialy 6, 1252 (1970)

133) N.KH. ABRIKOSOV, K.A. ZINCHENKO und A.A. ELISEEV
Neorgan. Materialy 6, 720 (1970)

134) J.F. CANNON und T.H. HALL
Inorg. Chem. 9, 1639 (1970)

135) W.H. ZACHARIASEN
Acta Cryst. 2, 291 (1949)

136) G. AMORETTI, D.C. GIORI und V. VARACCA
Z. Naturforsch. 36a, 1163 (1981)

137) G.V. ELLERT und V.K. SLOVYANSKIKH
Russ. J. Inorg. Chem. 20, 280 (1975)

138) W. SUSKI und W. TRZEBIATOWSKI
Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. Sci. Chim. 12, 277 (1964)

139) R.W.M. D'EYE
J. Chem. Soc. London, S.1670 (1953)

140) H. BURZLAFF, R. BÖHME und M. GOMM
Crystan, ein Programmsystem zur Strukturbestimmung an Kleinrechnern, Erlangen 1978

141) J.-P. MARCON und R. PASCARD
C. R. Acad. Sc. Paris 262, Série C, 1679 (1966)

142) D. DAMIEN, J.P. CHARVILLAT und W. MÜLLER
Inorg. Nucl. Chem. Letters 11, 451 (1975)

143) R.W.M. D'EYE, P.G. SELLMAN und J.R. MURRAY
J. Chem. Soc. London, S.2555 (1952)

144) E.W. BREEZE und N.H. BRETT
J. Nucl. Mater. 45, 131 (1972)

145) G.V. ELLERT und V.K. SLOVYANSKIKH
Russ. J. Inorg. Chem. 19, 756 (1974)

146) G.V. ELLERT und V.K. SLOVYANSKIKH
Russ. J. Inorg. Chem. 17, 303 (1972)

147) W. BILTZ
Ber. 41, 3341 (1908)

148) Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie,
Sc, Y, La - Lu, Vol. C9, Springer Verlag, Berlin 1986,
8. Auflage

Lebenslauf

Wilma Maria Dausch

Geburtsdatum	20. 01. 1958
Geburtsort	Plattling (Niederbayern)
Eltern	Karl Dausch, Bundesbahnbeamter Anna Dausch, geb. Kammerer

Ausbildung

1964 - 1968	Volksschule Obertraubling
1968 - 1973	Neusprachlicher Zweig des Von - Müller - Gymnasiums Regensburg
1973 - 1977	Neusprachlicher Zweig des Neuen Gymnasiums Nürnberg
1977 - 1983	Studium an der Universität Erlangen - Nürnberg, Fachrichtung Chemie (Diplom)
seit Januar 1984	Anfertigung der Dissertation an der Universität Erlangen - Nürnberg

Tätigkeiten an Instituten der Universität Erlangen - Nürnberg

16. 06. 1980 - 16. 09. 1981	Studentische Hilfskraft, Lehrstuhl für Technische Chemie
15. 04. 1983 - 15. 01. 1984	Studentische Hilfskraft, Institut für Anorganische Chemie II
16. 01. 1984 - 31. 05. 1987	Wissenschaftliche Hilfskraft, Institut für Anorganische Chemie I

Herstellung: Copy Center 2000 Obere Karlstraße 30 8520 Erlangen